

# 博 士 論 文

特異な形状変化特性を有する新規チタン合金の開発  
とその発現機構の解明

平成 29 年 3 月

井 尻 政 孝

岡山大学大学院  
自然科学研究科

# 目 次

## 第 1 章 序論

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1-1. 本研究の背景                 | 1  |
| 1-2. Ti 合金の分類と準安定相          | 2  |
| 1-3. Ti-4Fe-7Al 合金の開発に関する研究 | 5  |
| 1-4. 本研究の目的と構成              | 8  |
| 参考文献                        | 11 |

## 第 2 章 特異な形状変化特性を有する新規 Ti 合金

|   |    |
|---|----|
| 2-1. 諸言                                       | 12 |
| 2-2. 実験方法                                     | 12 |
| 2-3. 実験結果                                     | 13 |
| 2-3-1. 焼戻しに伴う特異な形状変化                          | 13 |
| 2-3-2. 焼入れ組織                                  | 16 |
| 2-4. 考察                                       | 19 |
| 2-4-1. $\beta$ 下限組成合金に 7 %Al を添加した時の焼入れ組織への影響 | 19 |
| 2-4-2. TEM 試料作製条件による構造変化                      | 19 |
| 2-4-2-1. Ti-10Mo-7Al の焼入れ材の TEM 試料作製          | 19 |
| 2-4-2-2. Ti-35Nb-7Al の焼入れ材の TEM 試料作製          | 21 |
| 2-5. 結言                                       | 23 |
| 参考文献  | 24 |

## 第 3 章 Ti-10Mo-7Al 合金の焼戻しに伴う自発変形と相変態挙動

|  |    |
|--|----|
| 3-1. 諸言                                | 25 |
| 3-2. 実験方法                              | 25 |
| 3-3. 実験結果                              | 26 |
| 3-3-1. U 字曲げ材の加熱に伴う特異な形状変化             | 26 |
| 3-3-2. 等温時効処理による硬さ変化                   | 31 |
| 3-3-3. 200 °C 焼戻しに伴う構造変化と微細組織          | 32 |
| 3-3-4. 450 °C と 550 °C 焼戻しに伴う構造変化と微細組織 | 34 |

|  |    |
|--|----|
| 3-4. 考察  | 39 |
| 3-4-1. U字曲げ材の加熱におけるバイメタルのような形状変化               | 39 |
| 3-4-2. 焼戻しに伴う $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態機構 | 39 |
| 3-5. 結言  | 40 |
| 参考文献   | 41 |

## 第4章 Ti-35Nb-7Al 合金の焼戻しに伴う相変態挙動

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 4-1. 諸言                               | 42 |
| 4-2. 実験方法                             | 42 |
| 4-3. 実験結果                             | 42 |
| 4-3-1. Ti-35Nb-7Al 合金の等温時効処理による硬さ変化   | 42 |
| 4-3-2. Ti-35Nb-7Al 合金の焼戻しに伴う構造変化と微細組織 | 44 |
| 4-4. 考察                               | 47 |
| 4-5. 結言                               | 47 |
| 参考文献                                  | 48 |

## 第5章 Ti-4Fe-7Al 合金の時効挙動と微細組織に及ぼす熱処理の影響

|  |    |
|--|----|
| 5-1. 諸言  | 49 |
| 5-2. 実験方法                                      | 49 |
| 5-3. 実験結果                                      | 49 |
| 5-4. 考察  | 55 |
| 5-4-1. 焼戻しに伴う $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態機構 | 55 |
| 5-4-2. TEM 試料作製条件による構造変化                       | 56 |
| 5-5. 結言  | 59 |
| 参考文献   | 59 |

## 第6章 Ti-xNb-7Al 合金の時効硬化挙動と微細組織に及ぼす Nb 添加の影響

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 6-1. 諸言                    | 60 |
| 6-2. 実験方法                  | 60 |
| 6-3. 実験結果                  | 60 |
| 6-3-1. U字曲げ試料の加熱における形状変化   | 60 |
| 6-3-2. Ti-xNb-7Al 合金の焼入れ組織 | 62 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 6-3-3. Ti-xNb-7Al 合金の焼戻しに伴う硬さと組織変化 | 64 |
| 6-4. 考察                            | 67 |
| 6-4-1. TEM 試料作製条件による構造変化           | 67 |
| 6-5. 結言                            | 71 |
| 参考文献                               | 71 |

## 第 7 章 Ti-35Nb-7Al と Ti-25Nb-7Al 合金の時効硬化 に及ぼす溶体化温度の影響

|  |    |
|--|----|
| 7-1. 諸言                                  | 72 |
| 7-2. 実験方法                                | 72 |
| 7-3. 実験結果                                | 73 |
| 7-3-1. U 字曲げ材 (Ti-35Nb-7Al) の加熱における形状変化  | 73 |
| 7-3-2. Ti-35Nb-7Al 合金の等温時効処理に及ぼす溶体化温度の影響 | 75 |
| 7-3-3. U 字曲げ材 (Ti-25Nb-7Al) の加熱における形状変化  | 78 |
| 7-3-4. Ti-25Nb-7Al 合金の等温時効処理に及ぼす溶体化温度の影響 | 79 |
| 7-4. 考察                                  | 82 |
| 7-5. 結言                                  | 84 |
| 参考文献                                     | 84 |

## 第 8 章 総括

|    |    |
|----|----|
| 謝辞 | 87 |
|----|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| 本論文に関連した研究論文・解説 | 88 |
|-----------------|----|

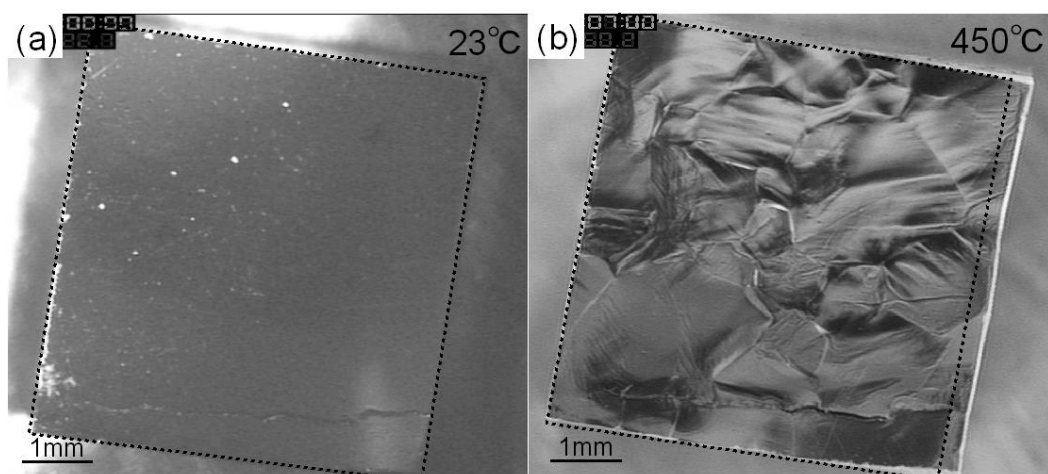


## 第 1 章 序論

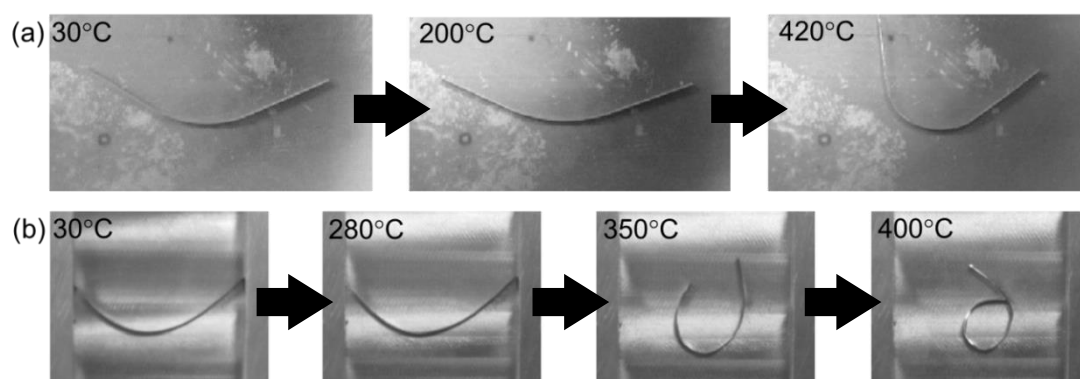
### 1-1. 本研究の背景

$\beta$  型 Ti 合金は軽量，高強度，加工性，耐食性などの優れた特性を持つことから，構造材料として非常に期待される材料である．この合金には  $\beta$  安定型と  $\beta$  共析型の分類があり， $\beta$  相を安定化させるために必要な添加元素によって異なる． $\beta$  安定型は Mo や Nb，V の添加元素を含んだ合金であり， $\beta$  共析型は Fe や Mn，Cr の添加元素を含んだ合金である．これらの合金は高価，または Ti の軽量性を損なうことになる．このような背景から，Ti の添加元素にも低価格化のニーズが高まっている．

本学で開発された Ti-4Fe-7Al 合金<sup>(1-3)</sup> ( $4.3 \text{ g/cm}^3$ ) は純 Ti ( $4.5 \text{ g/cm}^3$ ) よりも軽く，高強度または加工性に優れるため，大幅なトータルコスト削減が可能となっている．さらにこの合金には焼戻しで金属学的に知られていない特異な現象がある．例えば，この合金は高温  $\beta$  域からの焼入れで  $\beta$  相が 100 % 残留する．これを  $450^\circ\text{C}$  で焼戻すとわずか数秒で 200 Hv 以上の硬化，または **Fig. 1-1** に示すような  $\beta$  結晶粒単位で試料表面に肉眼で観察できるほどの表面起伏が生じる．また薄板上の焼入れ材にわずかなひずみを付与した状態で焼戻すと， $200^\circ\text{C}$  付近で形状回復がわずかに見られ，さらに  $420^\circ\text{C}$  付近まで加熱すると曲げ方向に自発的に進展する (**Fig. 1-2(a)**)．弾性曲げを負荷したまま加熱しても曲げ方向に変形が進展する (**Fig. 1-2(b)**)．この現象の特性を用いれば，薄肉管の製造プロセスへの応用や製品の部分的硬化処理など，様々な展開が期待される．本研究はこの特異現象の発現メカニズムの解明についてまとめた．



**Fig. 1-1** Appearance of Ti-4Fe-7Al before and after heating to  $450^\circ\text{C}$  at  $60^\circ\text{C/min}$ .



**Fig. 1-2** The shape evolution with heating of the bent specimens. (a) The specimen was subjected to plastic deformation by winding against a round bar at room temperature. (b) The specimen was bent elastically using a jig at room temperature.

## 1-2. Ti 合金の分類と準安定相

Ti 合金は、**Fig. 1-3** に示すように、室温の平衡状態で  $\alpha$  相 (hcp 構造) からなる“ $\alpha$  合金”がある。同じく室温の平衡状態で  $\alpha + \beta$  相からなり、 $\beta$  域から焼入れたときにマルテンサイト変態が生じる、あるいは拡散変態により  $\alpha$  相が生成する“ $\alpha + \beta$  合金”がある。 $\beta$  域から焼入れたときマルテンサイト変態せず高温相の  $\beta$  相 (bcc 構造) がほぼ 100 % 残留する“ $\beta$  合金”の 3 つに大別される。 $\beta$  合金には室温における平衡相が  $\alpha + \beta$  の準安定  $\beta$  型と平衡状態が  $\beta$  単相である  $\beta$  型に分類される。

この分類は  $\beta$  相の安定度という金属学的指標に基づくが、最近では Ti 合金も多様化され、純 Ti を含めた **Fig. 1-3** のような種類が明確ではなくなっている。そのため、改良型純 Ti や低合金、near  $\alpha$  合金、near  $\beta$  合金などの種類にされることも多い。また平衡状態は必ずしも  $\beta$  相を含まない金属間化合物からなる合金など、分類の定義ができない合金も開発されている<sup>(4)</sup>。

純 Ti は同素変態を有する元素で、その結晶構造は 882 °C より高温では  $\beta$  相 (bcc)、低温では  $\alpha$  相 (hcp) となる。 $\beta$  型 Ti は  $\alpha$  型 Ti より塑性加工性に優れるが、純 Ti では室温で  $\beta$  相を得ることが難しい。この変態温度は他元素の添加により大きく変化させることができる。 $\alpha/\beta$  変態点を上昇させる  $\alpha$  安定化元素には Al, Ga, Ge, O, N, C など、 $\alpha/\beta$  変態点を低下させる  $\beta$  安定化元素には Nb, Ta, Mo, V, Fe, Cr, Mn などが挙げられる。

$\beta$  型 Ti 合金は添加元素の種類や添加量によって、溶体化焼入れによりマルテンサイトが形成する。 $\beta$  安定化元素が少ない合金では  $\alpha'$  マルテンサイト相 (hcp 構造)、それより添加量が多くなると  $\alpha''$  マルテンサイト相 (斜方晶構造) と  $\omega$  相が形成される。さらに  $\beta$  安定化元素が増えると焼入れマルテンサイトや  $\omega$  相が形成されなくなり、高温の  $\beta$  相が残留するようになる。例えば、二元系 Ti-Nb 合金では、Nb 濃度が約 7 at% より少ないと  $\alpha'$  相、7 at% 以上では  $\alpha''$  相に変化する<sup>(5)</sup>。 $\beta \rightarrow \alpha'$  変態へのマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ ) は Nb 濃度の増加に伴い低下し、Nb 濃度が 25 at% に

なると室温付近まで下がる．一方で Ta は変態に及ぼす影響が比較的 Nb より弱く，二元系 Ti-Ta 合金では，Ta 濃度が約 38 at% 添加で  $M_s$  が室温付近になる<sup>(6)</sup>．また Mo は変態温度に及ぼす影響が強く，約 5 at% の添加で二元系 Ti-Mo 合金の  $M_s$  が室温以下になる<sup>(7)</sup>．

$\alpha''$  マルテンサイトと  $\beta$  相の間には以下の格子対応関係が知られている<sup>(5)</sup>．

$$[100]_{\alpha''} // [001]_{\beta}, [010]_{\alpha''} // [\bar{1}10]_{\beta}, [001]_{\alpha''} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$$

$\beta$  相のユニットセルを 4 つ並べ，**Fig. 1-4** のように  $\alpha''$  相のユニットセルを示す． $\beta \rightarrow \alpha''$  変態する時， $a$  軸は縮み， $b$  軸は伸び， $c$  軸はほとんど変化しない．斜方晶の度合いを表す  $b/a$  の軸比は  $\beta$  相 (bcc) の 1.41 から， $\alpha''$  相 (斜方晶) の 1.61~1.71， $\alpha$  相 (hcp) の 1.73 となる．また  $\alpha''$  相の  $a$  軸を対象に  $b$  軸と  $c$  軸を入れ替えるとバリエント (兄弟晶) が存在し， $a$  軸を取る位置を三つ変えると母相中には (b) のようなバリエントが合計六つ存在する．

$\omega$  相の構造は六方晶表記により， $\beta$  相と  $\omega$  相 (三方晶) の結晶方位関係は次のように表せる<sup>(8)</sup>．

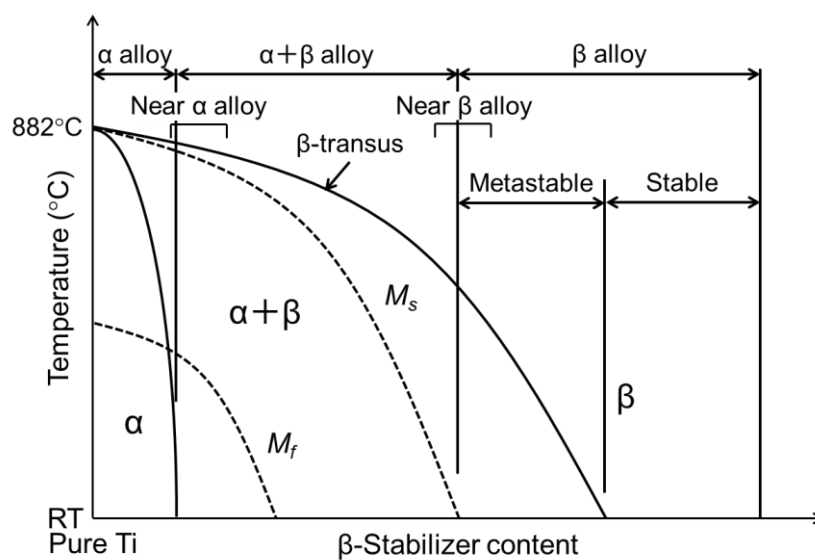
$$\begin{aligned} \text{格子定数} : a_{\omega} &= a_{\beta}\sqrt{2}, c_{\omega} = a_{\beta}\sqrt{3/2} \\ \text{結晶方位} : (110)_{\beta} // (11\bar{2}0)_{\omega}, [\bar{1}11]_{\beta} // [0001]_{\omega} \end{aligned}$$

$\omega$  相には熱処理条件や Ti 合金中の  $\beta$  安定化元素量により異なった組織が観察される．例えば，焼入れにより形成される  $\omega$  相 (焼入れ  $\omega$  相) はその形成に原子拡散を伴わず，数 nm オーダーと非常に微細であり，透過型電子顕微鏡 (TEM) でも形態を観察するのは困難であるが，電子回折図形では存在を確認することができる．その現れ方はスポット状回折斑点が整合  $\omega$  相，リング状の散漫散乱が不整合  $\omega$  相に分類される．時効により形成される  $\omega$  相 (時効  $\omega$  相) はその形成に原子の拡散を伴い， $\omega$  相内部の  $\beta$  安定化元素濃度が低下する．

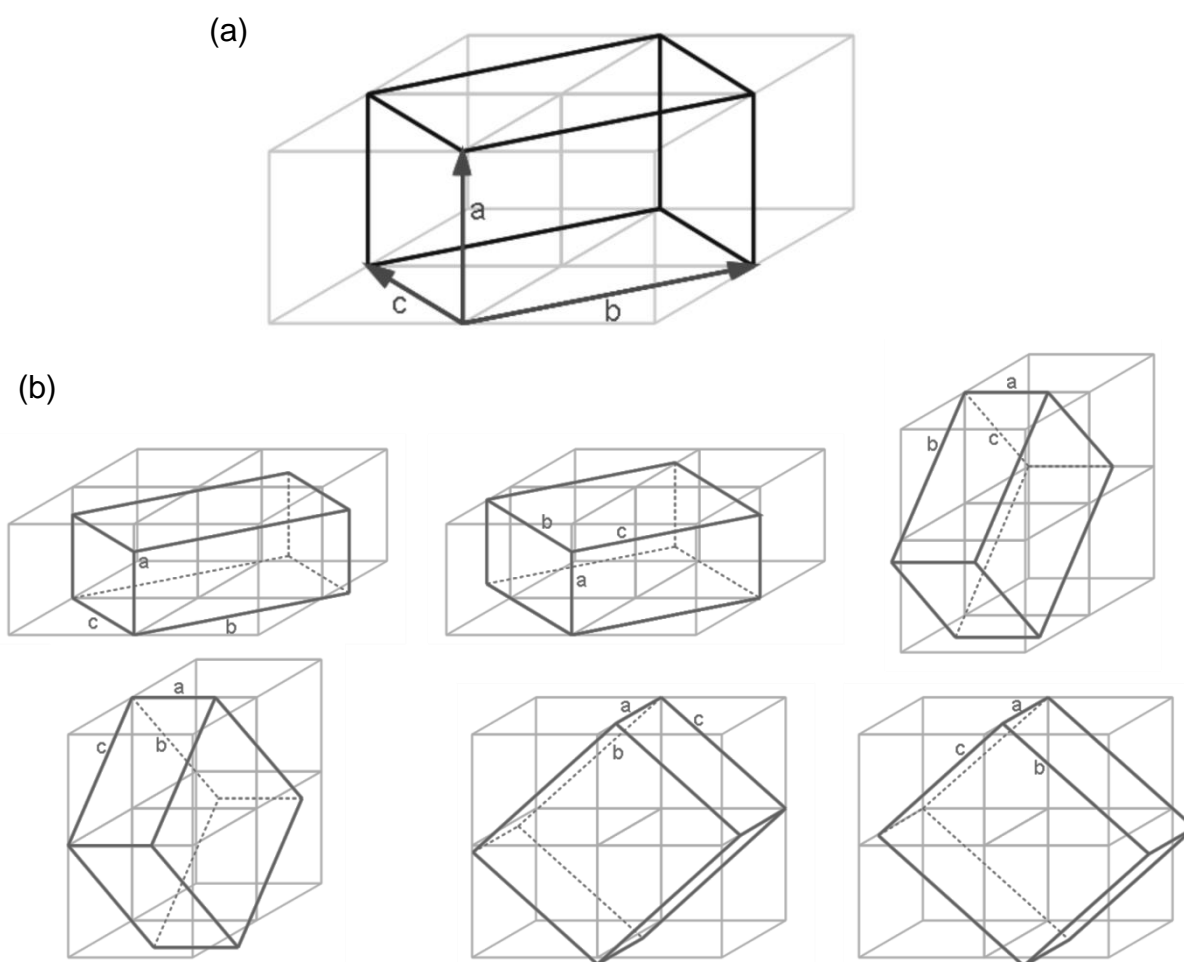
多元系 Ti 合金の  $\beta$  安定性を判断する上で，Mo 当量 ( $Mo_{eq}$ ) や Al 当量 ( $Al_{eq}$ ) が用いられている．特に式(1)に示すように， $Mo_{eq}$  から  $Al_{eq}$  を引いた有効 Mo 当量 ( $Mo_{effeq} = Mo_{eq} - Al_{eq}$ )<sup>(9, 10)</sup> は，焼入れ組織の指標とされている<sup>(11, 12)</sup>．

$$\begin{aligned} Mo_{effeq} = Mo_{eq} - Al_{eq} &= 1.0 (\text{wt. \% Mo}) + 0.67 (\text{wt. \% V}) + 0.28 (\text{wt. \% Nb}) \\ &+ 2.9 (\text{wt. \% Fe}) + 1.6 (\text{wt. \% Cr}) - 1.0 (\text{wt. \% Al}) \end{aligned}$$

Mo 当量が約 10 以下の場合，10 に近い順から， $\alpha''$ ， $\alpha'$ ， $\alpha$  相，10 では  $\omega$  と  $\beta$  相 ( $\beta$  下限組成) が形成され，10 以上では Mo 当量の増加に伴い， $\omega$  相が徐々に形成されなくなり， $\beta$  相がより安定化する．しかしながら，最近では Ti-16at%Nb-4.9at%Sn<sup>(13, 14)</sup> や Ti-4Fe-7Al 合金<sup>(1-3)</sup> で Mo 当量が約 3~4 と非常に低いにもかかわらず，焼入れで  $\beta$  相がほぼ 100 % 残留する．この Mo 当量は二元系 Ti-Mo 合金の焼入れによって  $\alpha'$  が形成される組成であり，Mo 当量から予想される焼入れ組織が異なる場合もある．



**Fig. 1-3** Equilibrium diagram of Ti alloy.



**Fig. 1-4** (a) A schematic illustration exhibiting lattice correspondence between  $\beta$  and  $\alpha'$  phase. (b)  $\alpha'$ -variant.

### 1-3. Ti-4Fe-7Al 合金の開発に関する研究<sup>(1-3)</sup>

本学で開発された Ti-4Fe-7Al 合金 (4FeA) は高温  $\beta$  域からの焼入れで  $\beta$  相が 100 % 残留する  $\beta$  型合金である。さらにこの合金には焼戻しで Fig. 1-1 と 1-2 に示すような金属学的に知られていない特異な現象がいくつか存在する。そこで 4FeA が開発された経緯について、少し触れる。

Ti-Fe 合金は安価な添加元素の Fe をわずか 4 % 以上で  $\beta$  相を安定化させることができ、軽量化にも効果がある。しかしながら、Ti-Mo や Ti-V などの  $\beta$  安定化合金と比べ、加工性が非常に悪いことからこれまであまり研究されてこなかった。そこで Ti-Fe 合金の実用化を目指し、第三元素として Al を添加した研究が行われた。

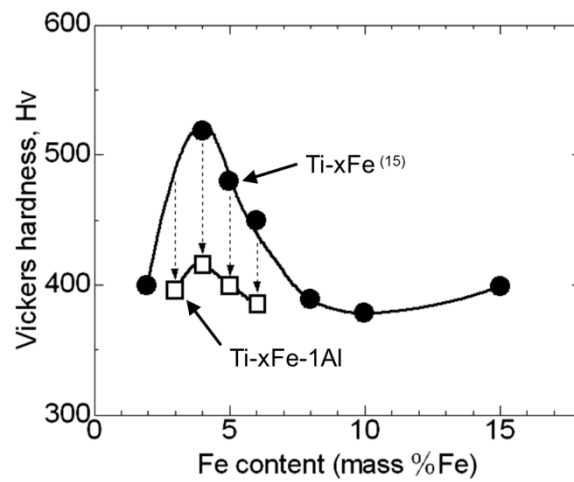
Fig. 1-9 は Ti-xFe<sup>(15)</sup> と Ti-xFe-Al の高温  $\beta$  域からの焼入れ材 (WQ) の硬さを示す。Ti-xFe 合金は 4 mass%Fe で硬さの最大ピークを示し、Fe の増加とともに軟化しているが、 $\beta$  安定化合金と比較して全組成にわたって高硬度を示している。この合金の微細組織は 3Fe まではマルテンサイト ( $M$ ) 組織であり、4Fe 以上では  $M$  相が形成されない  $\beta + \omega$  組織である。そこで Ti-xFe に 1Al を添加すると、硬さは二元系 Ti-4Fe より約 100 Hv もの軟化を示した。さらに Ti-xFe に 1Al 以上添加した場合、Fig. 1-10 に示すように 4Fe 以外の 3Fe と 5Fe に Al を加えても硬さの差異は 4Fe 以上に大きな変化が認められなかった。Ti-4Fe-yAl の WQ 材の微細組織は Fig. 1-11 に示すように 6Al 以上で  $M$  相は消滅、7Al で  $\beta + \omega$  組織となった。母相の制限視野回折像 (SAD) では Al が増加するに従って、 $\omega$  相の反射が spot  $\rightarrow$  diffuse に変化した。

この現象はこれまでに Ti-Fe-Al 合金以外にもいくつか報告されている。例えば、H. Ohyama ら<sup>(17)</sup> は Ti-16V 合金に Al を添加した場合、0.3Al では一部に針状- $\alpha''$ 、3Al では全面に針状- $\alpha''$ 、5Al 以上では  $\beta$  単相となり、Al が針状- $\alpha''$  の生成を抑制させ、 $\beta$  安定化の働きを持つことが報告されている。また M. Ikeda ら<sup>(18)</sup> は Ti-11Mo 合金に Al を添加した場合、0Al では  $\beta + \omega$ 、1Al では  $\beta + \alpha''$ 、2Al では  $\alpha''$ 、3Al 以上では  $\alpha''$  が減少、7Al になると  $\beta$  単相、こちらも Al をある一定量添加すると  $\beta$  安定化の働きを持つことが報告されている。これらの研究を通して、4FeA の研究も含めるといずれも  $\beta$  下限組成に Al を添加した場合にこの現象が発現すると思われる。しかしながら、この Al 効果は  $\alpha$  安定化または  $\beta$  安定化としてどちらに働くのかは不明なままである。

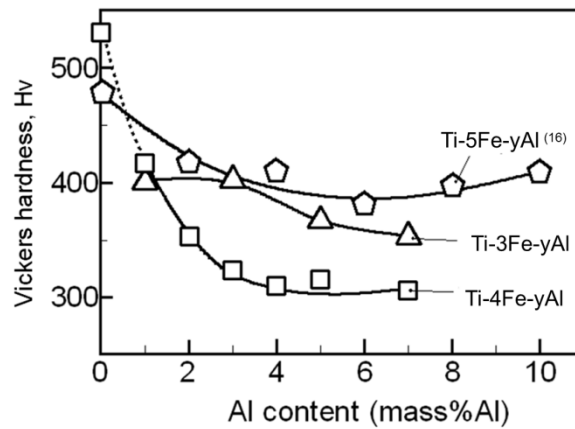
4FeA の焼戻し挙動について調査された内容を述べる。Fig. 1-12 は等温時効による硬さ変化を示す。焼入れ材の硬さは約 380 Hv であり、450 °C 保持ではわずか 1 s で 50 Hv 程度硬化している。各種温度での等温時効硬化特性から TTT 線図 (Fig. 1-13) を示すと、この変態は 450 °C 付近にノーズを示す C 曲線から熱活性型の変態であることが明らかにされている。この熱活性化が起因するものとして、Ti 合金の製造過程で不可避に含まれる酸素 (侵入型元素) の拡散、または焼入れで凍結された過剰空孔の拡散が関与していると考えられている。

450 °C-60 min 焼戻し材の TEM 組織では Fig. 1-14 に示すように微細なツイード組織 ( $\alpha''$ ) が観察された。この組織では低倍率の明視野観察でもベンドコンタが観察されなかった。さらに高分解能 TEM で微細な組織を観察時、複数のナノスケールの  $\alpha''$  バリエーションが形成されており、その中で特定のバリエーションが存在するため、焼戻しに伴う異常な形状変化が出現したと考えられてい

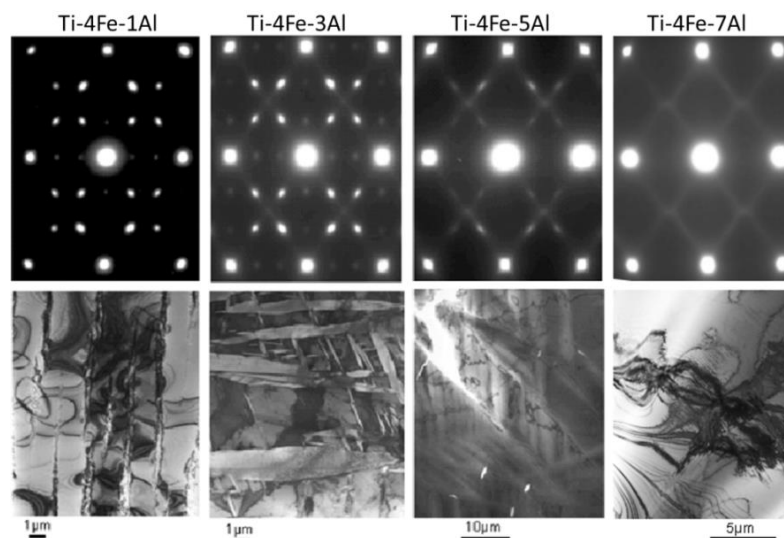
る. この合金の特異現象は, 焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha$  変態が関与していることを明らかにされているが, 変態メカニズムについては多くの不明な点が残されている.



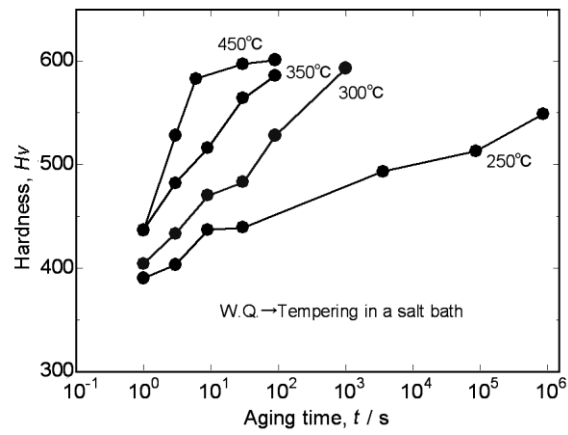
**Fig. 1-9** Vickers hardness of Ti-xFe<sup>(15)</sup> and Ti-xFe-1Al quenched from  $\beta$ -field.



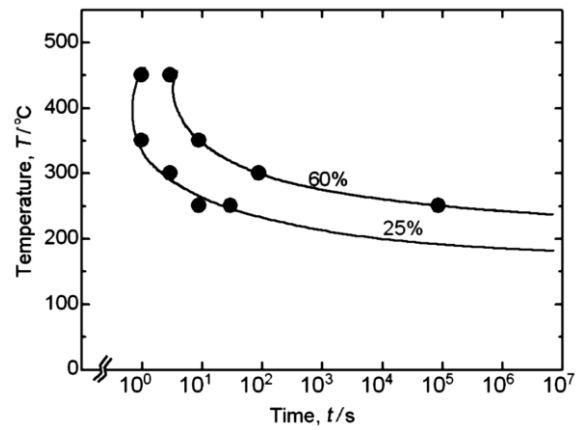
**Fig. 1-10** Vickers hardness with Al content of Ti-(3-5)Fe-yAl alloys.



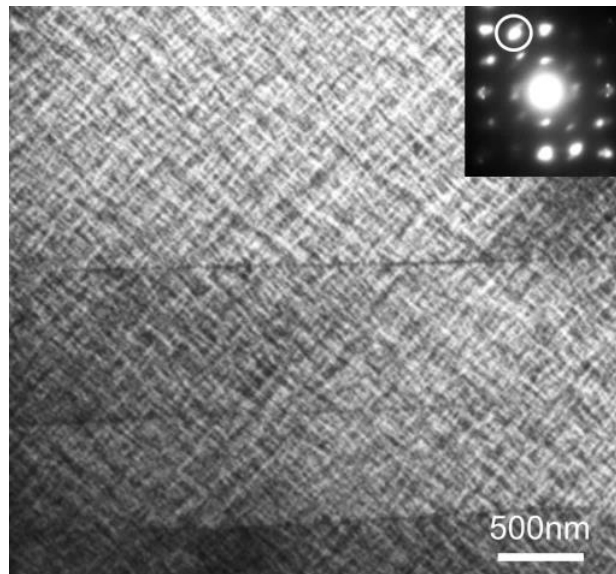
**Fig. 1-11** SAD patterns and TEM micrographs of quenched Ti-4Fe-yAl alloys.



**Fig. 1-12** Change in hardness of the samples tempered at various temperatures using a salt bath.



**Fig. 1-13** TTT diagrams of the transformation accompanied with tempering of Ti-4Fe-7Al. A constant transformation fraction estimated from hardness shows “a half C-curve”.



**Fig. 1-14** TEM micrographs of the sample tempered at 450°C for 60min. DF image obtained from the spot circled in the inset SAD shows “tweed structure”.

#### 1-4. 本研究の目的と構成

本学で開発された Ti-4Fe-7Al (4FeA) は、焼入れ材 (WQ) を 450℃で焼戻すと、瞬時 (10 s) に 200 Hv 以上も硬化し、試料表面は表面起伏が生じる。また U 字に曲げた試料 (U 字曲げ材) を加熱すると、ひずみを付与した方向に形状が自発的に進展するといった特異現象が発現する。本論文では、特異現象の発現機構の解明を目的とした。またこの特異現象は 4FeA 以外で発現するかどうか、他の合金でも調査した。

本研究の構成は以下のものであり、**Fig. 1-16** に研究内容の流れを示す。

第 1 章：序論で研究背景、目的および本論文の構成と概要について述べている。

第 2 章：4FeA 以外の Ti 合金系でも特異現象が発現する可能性があるため、新規な Ti 合金の調査を行った。合金の設計指針として、**Table 1-1** に示す  $\beta$  下限組成の二元系合金に 7Al を添加した合金を作製し、焼戻しに伴う特異現象を調査するとともに焼入れ組織および機械的特性について述べている。

**Table 1-1** Chemical composition of  $\beta$ -lower limit.

| element                         | Fe                | Mn                  | Cr                  | Mo                      | V                  | Nb                    |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| $\beta$ -lower limit<br>(mass%) | 4 <sup>(19)</sup> | 6-8 <sup>(20)</sup> | 7-8 <sup>(21)</sup> | 10-11.3 <sup>(22)</sup> | 15 <sup>(22)</sup> | 35-36 <sup>(22)</sup> |

第 3 章：第 2 章で、Ti-10Mo-7Al (10MoA) の U 字曲げ材の加熱では、200 °C 付近で形状回復 (SR; Shape recover) し、さらに昇温すると曲げ方向に形状が進展 (SA; Shape advance) する。この SA 現象は焼戻しによって  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態が原因であるが、SA が生じる要因について明らかにされていない。本章では 10MoA を用いて U 字曲げ材の加熱に伴う自発的変形機構と焼戻しにおける時効硬化挙動および微細組織について調査した内容を述べる。

第 4 章：Ti-35Nb-7Al (35NbA) 合金を用いて、焼戻しにおける時効硬化挙動および微細組織について調査した内容を述べる。

第 5 章：4FeA は  $\beta$  域からの水冷で  $\beta$  単相となる  $\beta$  型 Ti 合金である。この焼入れ材を 450 °C で焼戻すと急激な硬化が生じる。硬化の原因は焼戻しにより  $\beta$  相から  $\alpha'$  相あるいは  $\alpha$  相に相変化するためであるが、その変態挙動は焼戻し温度と保持時間により影響される。本章では塩浴を用いて、高温からの塩浴焼入れと水冷材からの焼戻しにおける相違について述べる。



第 6 章：第 4 章で、35NbA は 4FeA と同様に焼戻しで特異現象が発現する合金であるが、両者においていくつかの相違点がある。例えば、450 °C の焼戻しにおいて、35NbA は急激に硬化が始まるまでに時間（潜伏期間）がかかる。U 字曲げ材の加熱では SA のみが現れる。一方、4FeA はごく短時間で著しく硬化、U 字曲げ材の加熱では SR と SA が現れる。本章では 7Al を固定した Ti-xNb-7Al (xNbA) を作製し硬化が開始するまでの潜伏期間に及ぼす Nb の影響について述べる。

第 7 章：溶体化温度の影響を調査するため、35NbA と 25NbA を用いて、 $\beta$  トランザス以上で種々の溶体化焼入れ材を作製し、U 字曲げ材の形状変化挙動、および 450 °C 焼戻しにおける時効硬化と微細組織について調査した内容を述べる。

第 8 章：本研究で得られた結果を総括する。

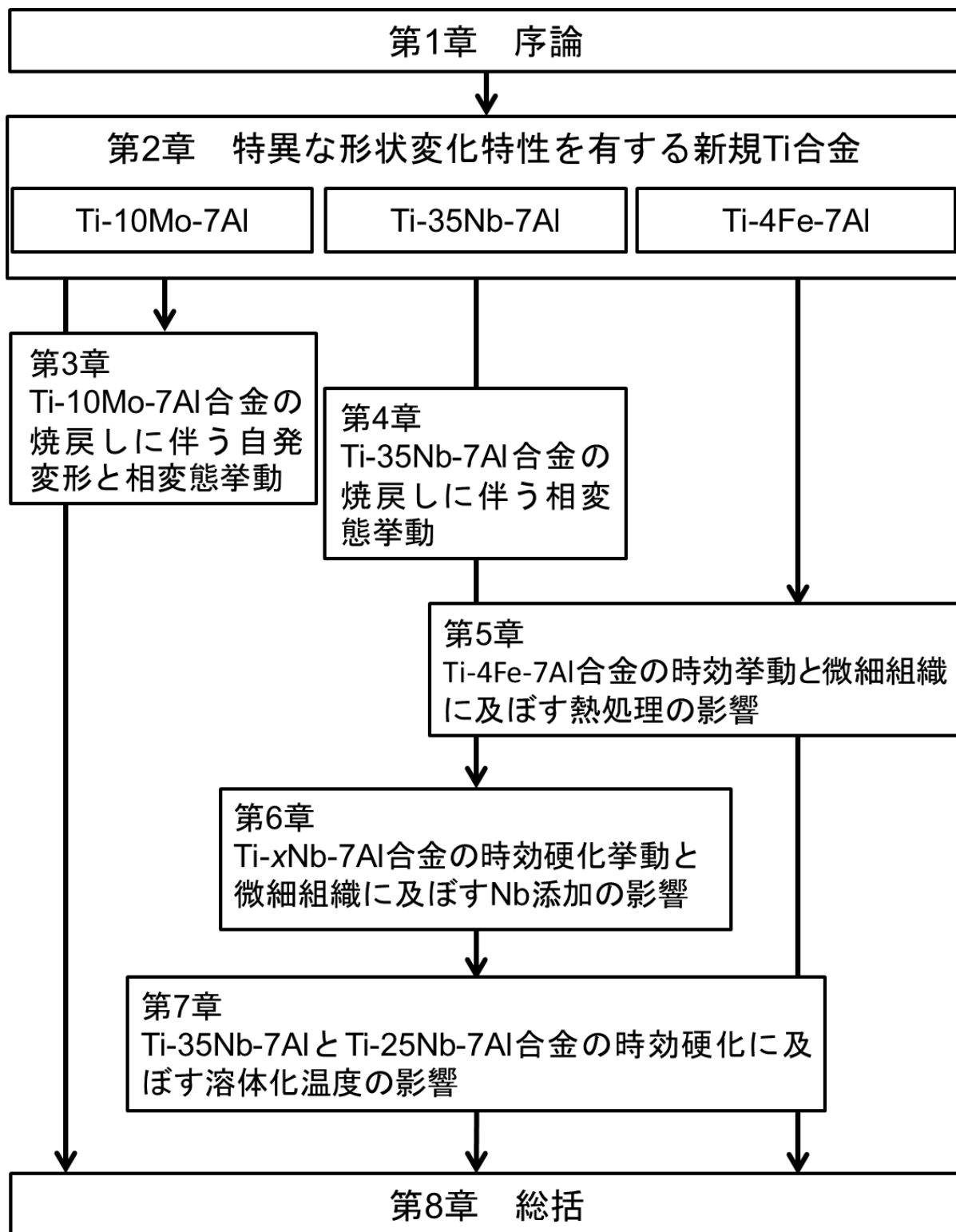


Fig. 1-16 Flow chart and title of each chapters.

## 参考文献

- (1) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.332-337.
- (2) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.449-455.
- (3) Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals, **77** (2013), pp.368-374.
- (4) 日本塑性加工学会編：チタンの基礎と加工，コロナ社，(2008)，pp.31-32
- (5) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Acta Mater., **54** (2006), pp.2419-29.
- (6) P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **57** (2009), pp.1068-77.
- (7) H. Y. Kim: Materia Jpn., **53** (2014), pp.11-17.
- (8) Z. Nishiyama: Bull. Jpn. Inst. Met., **14** (1975), pp.499-512.
- (9) E. W. Collings: *Materials Properties Handbook Titanium Alloys*, ASM International, (1994), pp.1-122.
- (10) Paul J. Bania: JOM., **46** (1994), pp.16-19.
- (11) Y. Takemoto, Y. Miyake and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals, **77** (2013), pp.368-374.
- (12) T. Kunieda, K. Mori, K. Takahashi, H. Fujii: Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report **106** (2014), pp.47-52.
- (13) E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: Mater. Trans., **43** (2002), pp.2978-2983.
- (14) Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, M. Hasegawa, H. Matsumoto and S. Hanada: Scripta Mater., **54** (2006), pp.1751-1753.
- (15) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Sugimoto, K. Kamei and K. Inoue: J. Japan Inst. Metals. **55** (1991), pp.491-496.
- (16) M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei and K. Inoue: Tetsu-to-Hagane **80** (1994), pp.866-870.
- (17) H. Ohyama and T. Nishimura: Titanium '95, Science and Technology, ed. By P. A. Blenkinsop et al., (The Institute of Materials, London, 1996), pp.2273-2280.
- (18) M. Ikeda, S. Komatsu and T. Sugimoto: J. JILM. **50** (2000), pp.435-440.
- (19) S. Hanada, T. Yoshio and O. Izumi: J. Mater. Sci, **21** (1986), pp.866-870.
- (20) M. Ikeda, M. Ueda, R. Matsunaga, M. Ogawa, M. Ninomi: J. Mater. Sci. **50** (2009), pp.2737-2743.
- (21) M. Ogawa, T. Noda, S. Doi, M. Ueda and M. Ikeda: JJILM, **58** (2008), pp.611-616.
- (22) Y. Takemoto, I. Shimizu, A. Sakakibara and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals. **70** (2006), pp.110-113.

## 第2章 特異な形状変化特性を有する新規 Ti 合金

### 2-1. 諸言

これまでに本学では安価で加工性が良い合金を作製するために  $\beta$  下限組成の Ti-4Fe に 7Al 添加した合金を開発している<sup>(1)</sup>。この合金は第1章で示したように焼戻しに伴う特異現象が発現する。

この現象において、4FeA 以外の他の合金で発現するかどうか、調査した。合金設計の指針として、 $\beta$  下限組成の二元系合金 (Table 1-1) に 7Al を添加した合金を用いた。この  $\beta$  下限組成は  $\beta$  相を安定化させるために必要最低限であり、Fig. 1-3 に示す状態図上で溶体化後の急冷中にマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ ) を通らないため、 $\alpha'$  のようなマルテンサイトは形成されない。しかし、報告者によってこの組成は多少異なる。これは合金の酸素含有量や溶体化温度が異なることが原因であると思われる。またこの組成の WQ 材では Fig. 2-1 に示す制限視野回折像 (SAD) で  $\beta$  相を母相とし、 $\omega$  相が非常に強く表れる<sup>(2,4)</sup>。ここでは示していないが Ti-6Mn 合金の SAD も同様な現象が見られる<sup>(5)</sup>。本章はこれらの合金を用いて、焼戻しに伴う特異現象を調べるとともに焼入れ組織および機械的性質について述べる。

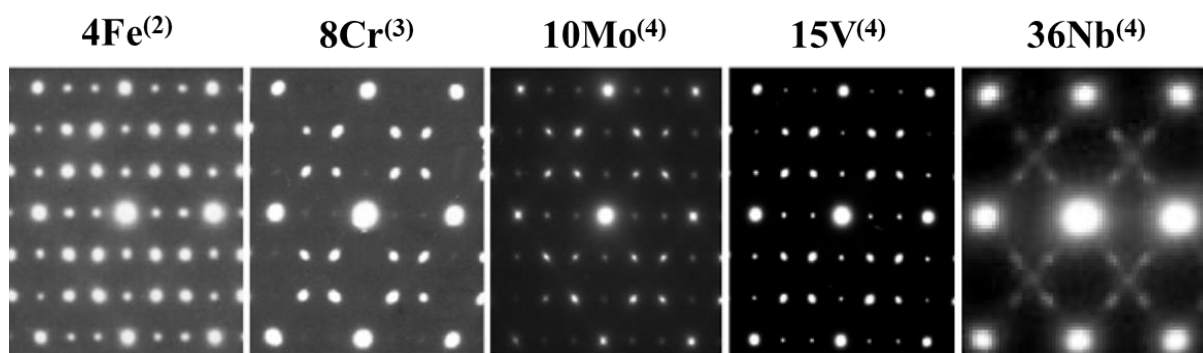


Fig. 2-1 SAD patterns of the quenched specimen as shown in Table 1-1.

### 2-2. 実験方法

実験に用いた  $\beta$  下限組成の Ti-Fe 合金 (Fe 濃度 : 4 mass%), Ti-Cr 合金 (Cr 濃度 : 8 mass%), Ti-Mo 合金 (Mo 濃度 : 10 mass%), Ti-Nb 合金 (Nb 濃度 : 35 mass%), Ti-V 合金 (V 濃度 : 15 mass%) にそれぞれ 7Al を添加した合金は、200 g のインゴットを熱間鍛造により、約 60 mm×65 mm×3 mm の板材とした。Table 2-1 に化学組成を示す。また  $\beta$  下限組成の Ti-Mn 合金 (Mn 濃度 : 6 mass%)

に 7Al を添加した合金のみ自作で行った．この合金については純度 99.9 %Ti, 99.99 %Mn および 99.99 %Al の原料を用い，非消耗型アーク溶解炉にて Ar 減圧雰囲気中で約 10 g のボタンインゴットを作製した．なお均質化のため 3 回反転させ，合計 4 回の溶解を行った．この合金組成は少量のインゴットであるため，エネルギー分散型エックス線分光（EDS）分析を行い，Mn と Al がほぼ狙い値の組成であることを確認したが，10 g しかないため酸素などの分析は行っていない．各インゴットから約 1 mm 厚の板材を切り出し，真空中， $\beta$  域の 1050 °C–30 min の溶体化処理後，氷水中にて水冷を行った（WQ）．エックス線回折（XRD）測定は Rigaku 製 RINT-TTR III を使用し，45 kV-200 mA にて発生した CuK $\alpha$  線を用い，走査角度  $2\theta$  は 30~90 °範囲で行った．透過型電子顕微鏡（TEM）観察には Topcon 製 EM-002B を使用して，加速電圧 160 kV で明視野（BF），暗視野（DF），制限視野回折（SAD）像の観察を行った．TEM 試料の作製には約 0.1 mm 厚さまで機械研磨を行い，ディスクパンチにより 3 mm $\phi$  のディスクを打ち抜き，試料中央にディンプレーでくぼみをつけ，中心部分で 30~40  $\mu$ m の厚さにした．その後，過塩素酸:n-ブチルアルコール:メタノール（1:6:10 体積比）の電解液を使用し，液温−40 °C，電圧 20 V の条件でツイングジェット研磨により薄膜化を行った．焼戻しに伴う形状変化の調査には，約 0.20 mm 厚の焼入れ材を室温にて 8 mm $\phi$  の丸棒に巻き付け U 字曲げたものについて，ホットプレート（昇温速度は約 0.4 °C/s）上で 420 °C まで昇温し，10 °C 毎に写真撮影を行った．

**Table 2-1** Chemical composition of Ti-X-7Al alloys.

| Alloys             | (mass%) |       |       |      |       |      |       |      |
|--------------------|---------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                    | Al      | Fe    | Cr    | Mo   | Nb    | V    | O     | Ti   |
| <b>Ti-4Fe-7Al</b>  | 7.02    | 4.00  | 0.006 | —    | —     | —    | 0.098 | Bal. |
| <b>Ti-8Cr-7Al</b>  | 6.9     | 0.033 | 7.6   | —    | —     | —    | 0.059 | Bal. |
| <b>Ti-10Mo-7Al</b> | 6.72    | 0.055 | 0.008 | 9.48 | —     | —    | 0.112 | Bal. |
| <b>Ti-35Nb-7Al</b> | 7.26    | 0.024 | 0.006 | —    | 34.94 | —    | 0.105 | Bal. |
| <b>Ti-15V-7Al</b>  | 7.2     | 0.074 | 0.02  | —    | —     | 14.7 | 0.083 | Bal. |

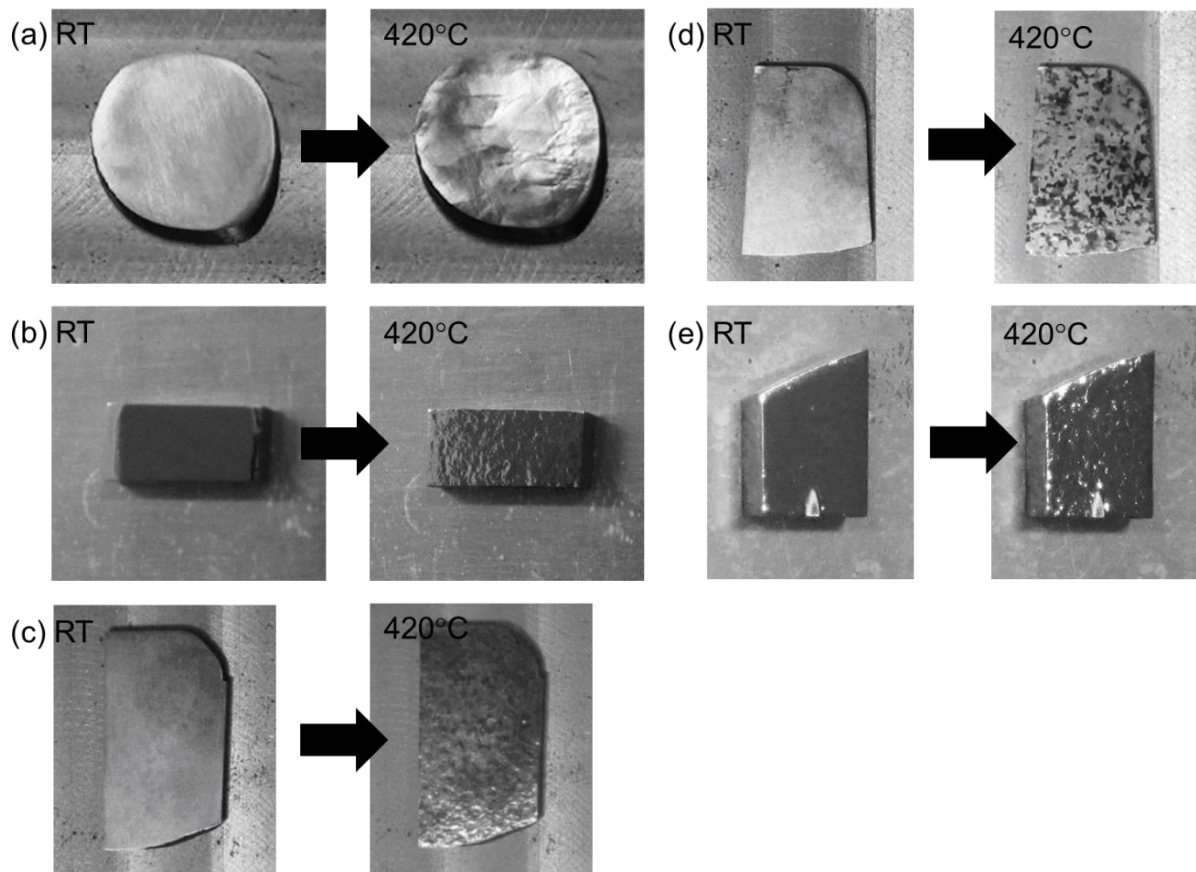
## 2-3. 実験結果

### 2-3-1. 焼戻しに伴う特異な形状変化

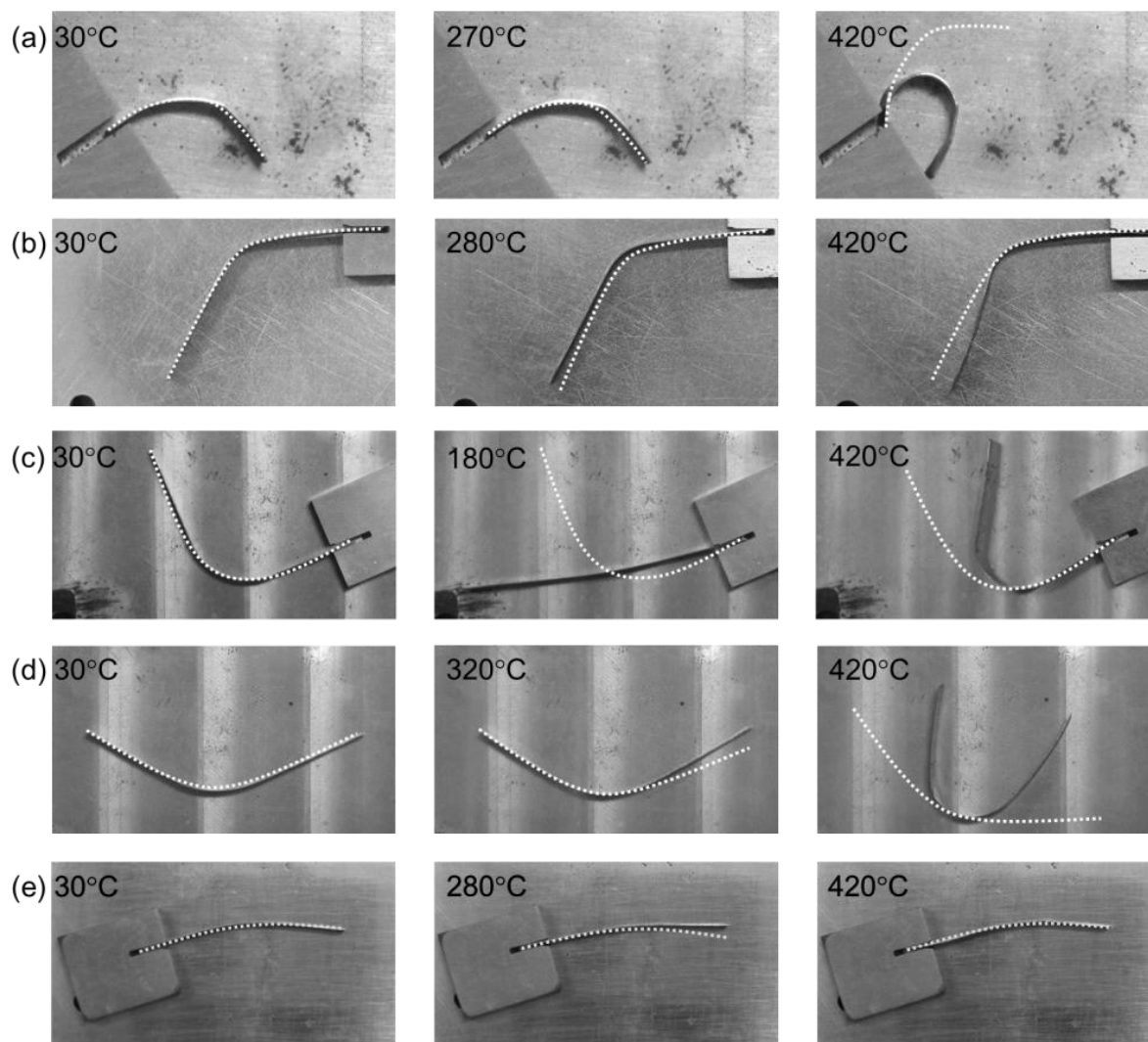
**Fig. 2-2** は焼戻しに伴う試料表面変化を観察した結果を示す．昇温前（RT）の写真は WQ 材を機械研磨で酸化膜を十分に除去した後，表面を平滑に仕上げたものである．各合金の WQ 材を加

熱すると表面起伏が観察された。表面起伏が観察された温度は Ti-6Mn-7Al (6MnA) が 280 °C, Ti-8Cr-7Al (8CrA) が 260 °C, Ti-10Mo-7Al (10MoA) が 220 °C, Ti-35Nb-7Al (35NbA) が 300 °C, Ti-15V-7Al (15VA) が 320 °C であった。

**Fig. 2-3** は U 字曲げ材をホットプレートで昇温した結果を示す。なお点線の曲線は昇温前の形状を示す。(a) 6MnA は 270 °C から形状回復 (SR) が始まり、その後、320 °C 付近から曲げ方向に形状が進展した (SA)。(b) 8CrA は 240 °C 付近から SR が始まり、その後、280 °C 付近から SA が現れた。(c) 10MoA は 40 °C から SR が始まり、その後、SA が現れた。(d) 35NbA は 320 °C 付近から SA のみが現れた。(e) 15VA は 210 °C から SR が始まり、その後、SA がわずかに現れた。SA の現象は SR が始まる温度より高温で生じたため、焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態<sup>(6)</sup> が関与していると考えられる。SA が生じる要因については、第 3 章で述べる。



**Fig. 2-2** Surface change with heating of the quenched (a) Ti-6Mn-7Al, (b) Ti-8Cr-7Al, (c) Ti-10Mo-7Al, (d) Ti-35Nb-7Al, and (e) Ti-15V-7Al alloys.



**Fig. 2-3** Shape change with heating of plastic bent specimen of (a) Ti-6Mn-7Al, (b) Ti-8Cr-7Al, (c) Ti-10Mo-7Al, (d) Ti-35Nb-7Al and (e) Ti-15V-7Al alloys. The dashed lines express the shape of the specimen before reheating.

### 2-3-2. 焼入れ組織

**Fig. 2-4** は WQ 材の光顕組織を示す。すべての合金で  $\beta$  粒が観察された。6MnA, 10MoA, 15VA には  $\beta$  粒の他に粒界付近に針状組織が多く観察された。

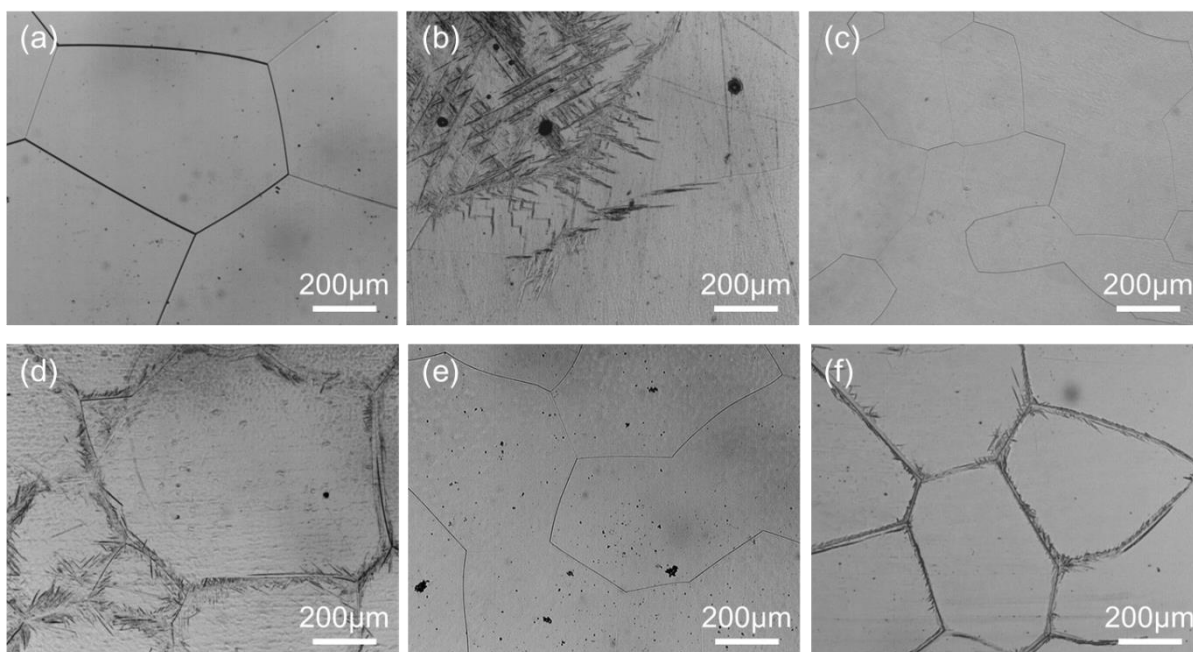
**Fig. 2-5** は WQ 材の XRD 測定結果を示す。8CrA と 35NbA は  $\beta$  のピークのみが確認された。15VA と 4FeA は  $\beta$  のピークとわずかな  $\alpha''$  のピークが確認された。6MnA と 10MoA は  $\beta$  と  $\alpha''$  のピークが見られた。また 10MoA と 15VA の粒界近傍の針状組織は SEM-EBSP による Phase Map で  $\alpha''$  相、粒内は  $\beta$  相であることが分かった。このような組織は Ti-7Cr-4.5Al 合金でも報告されている<sup>(7)</sup>。WQ 材の針状- $\alpha''$  がサブゼロ処理により増加するかどうかを確認するため、室温から液体窒素温度まで冷却した後、室温にて観察を行ったが、変化は全く認められなかった。恐らく低温にするほど  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態のためのせん断応力が増大したため、新たな針状- $\alpha''$  が形成されなかったと思われる。

**Fig. 2-6** は各合金の WQ 材の制限視野回折像 (SAD) を示す。どの合金でも非熱的  $\omega$  相のスポットの強度が Fig. 2-1 と比較して弱くなった。[110] $_{\beta}$  の SAD には、 $\langle 112 \rangle^*$  方向にストリークが観察され、 $\langle 112 \rangle^*$  の 1/2 には  $\alpha''$  のスポットが観察された。このスポットを用いて DF 観察を行ったが、特徴的な組織は観察されなかった。恐らくナノサイズの非常に微細な  $\alpha''$  が  $\beta$  粒中に均一に分布しているものと考えられる。

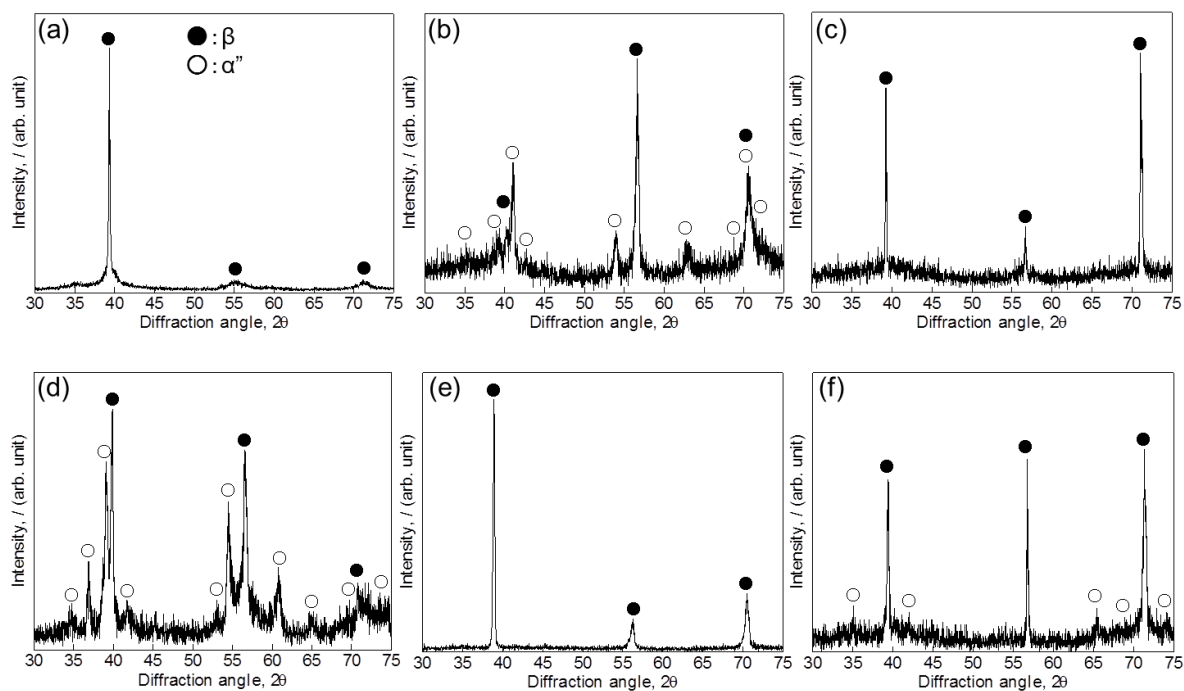
35NbA の SAD に矢印で示すような B2 (CsCl 型) 構造と思われる規則反射が観察された。このスポットについて、DF 観察を行ったが、逆位相境界など B2 構造を特徴づける組織は観察されなかった。Ti-Nb-Al 系合金における B2 構造はこれまでもいくつか報告されている<sup>(8,9)</sup>。しかしながら、それらは Al が高組成 (11 mass% Al 以上) の合金であるため、本合金の 7Al で B2 が出現することは、状態図<sup>(10)</sup>からも考えにくい。Al の役割は一般的な合金であれば、 $\alpha$  安定化として働くが、これらの WQ 材において、非熱的  $\omega$  相の抑制や  $\beta$  相の安定化として振る舞うことがわかった。

以上の結果より、 $\beta$  下限組成に 7Al を添加した合金において、4FeA と同様に焼戻しに伴う特異現象を発現することが明らかとなった。従って、4FeA に特有なものでなく普遍的な現象であるといえる。第 2 章以降は 4FeA や 35NbA, 10MoA 合金の焼戻しに伴う特異な形状変化の発現メカニズムについて調査した結果を説明していく。

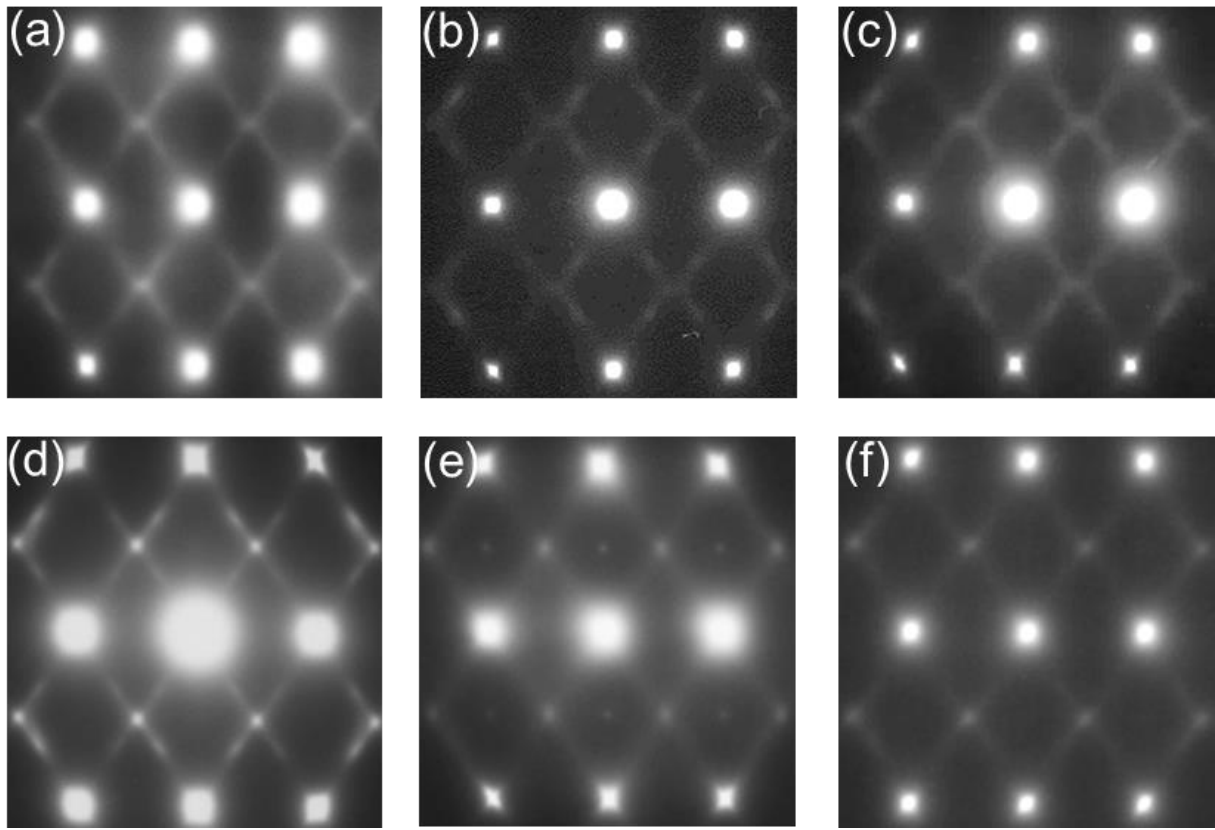




**Fig. 2-4** Optical micrographs of the quenched (a) Ti-4Fe-7Al, (b) Ti-6Mn-7Al, (c) Ti-8Cr-7Al, (d) Ti-10Mo-7Al, (e) Ti-35Nb-7Al, and (f) Ti-15V-7Al alloys.



**Fig. 2-5** XRD profiles of the quenched (a) Ti-4Fe-7Al, (b) Ti-6Mn-7Al, (c) Ti-8Cr-7Al, (d) Ti-10Mo-7Al, (e) Ti-35Nb-7Al, and (f) Ti-15V-7Al alloys.



**Fig. 2-6** SAD (selected area diffraction) patterns of the quenched (a) Ti-4Fe-7Al, (b) Ti-6Mn-7Al, (c) Ti-8Cr-7Al, (d) Ti-10Mo-7Al, (e) Ti-35Nb-7Al, and (f) Ti-15V-7Al alloys. TEM foils were prepared by common electropolishing. Beams//[110]<sub>β</sub>. Faint spot indicated by arrows an order structure.

## 2-4. 考察

### 2-4-1. $\beta$ 下限組成合金に 7 %Al を添加した時の焼入れ組織への影響

Ti 合金において、 $\beta$  相を安定化させる元素には Mo, Nb, V, Fe, Cr, Mn などがある。これらはいずれも  $\beta$ -transus を低下させ、より低温でも  $\beta$  相が安定となる。合金中の  $\beta$  安定化元素量が増加すると、 $\beta$  域からの急冷によるマルテンサイト形成開始温度 ( $M_s$ ) は低温に移行し、 $M_s$  が室温以下になる合金では室温で  $\beta$  相が残留するため  $\beta$  型 Ti 合金と呼んでいる。一方、 $\alpha$  相を安定化させる元素として Al, O, N, C などがあり、これらは  $\beta$ -transus を上昇させる。従って、 $\alpha$  安定化元素は  $\beta$  相を不安定にするため、 $M_s$  は上昇する。例えば、 $\beta$  下限組成の Ti-4Fe 合金は、急冷でマルテンサイトは形成されないが、Ti-4Fe に Al を 2, 3 %Al 添加した合金<sup>(1)</sup>において、急冷でマルテンサイトが形成されるようになる。このことは Al が  $M_s$  を低下させる働きを持つことを証明している。しかし、さらに Al の添加量を増加させた合金では、再びマルテンサイトは形成されなくなり、一定以上の Al の添加は  $M_s$  を添加させる働きを持つといえる。この Al の二面性は体積自由エネルギー変化とマルテンサイト変態に必要なせん断応力の競合によって、説明される。つまり Al の増加とともに  $\alpha$  相の自由エネルギーは低下し  $M_s$  は上昇するが、一方で固溶強化によりせん断応力が増加するため、マルテンサイト変態に必要な駆動力は増加し、結果的に  $M_s$  を低下させるように働くと考えることができる。

### 2-4-2. TEM 試料作製条件による構造変化

#### 2-4-2-1. Ti-10Mo-7Al の焼入れ材の TEM 試料作製

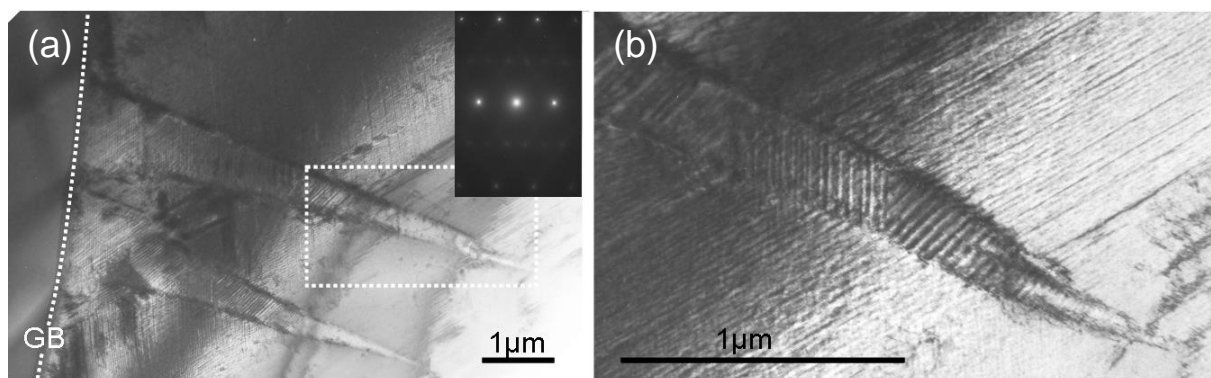
$\beta$  下限組成に 7Al 添加した合金の WQ 材は、TEM で転位が観察されるだけの  $\beta$  単相組織であった。しかし、10MoA は光顕で  $\beta$  粒と焼入れマルテンサイト ( $M$ ) が観察されているが、焼入れ  $M$  は TEM で観察することができなかった。この組織は何度も TEM 試料を作製して、TEM 観察したが遭遇することができなかったが、TEM 試料の少し厚い箇所から光顕で観察されるような焼入れ  $M$  が TEM で観察された。

Fig. 2-7 は 10MoA の WQ 材の粒界付近の TEM 組織を示す。全体に多くの積層欠陥 (SF) コントラストが  $\beta$  粒内に観察された。(a) は粒界 (GB) から粒内に成長した生成物である。母相と生成物で色々な方位から SAD を観察したが、両者において SAD パターンの違いは認められず、いずれも  $\beta$  相の基本反射とわずかに  $\alpha'$  相の散漫な反射が認められるものであった。(b) は生成物の先端を拡大したもので、生成物内部では SF フリンジが不連続に変化しているものが観察された。その

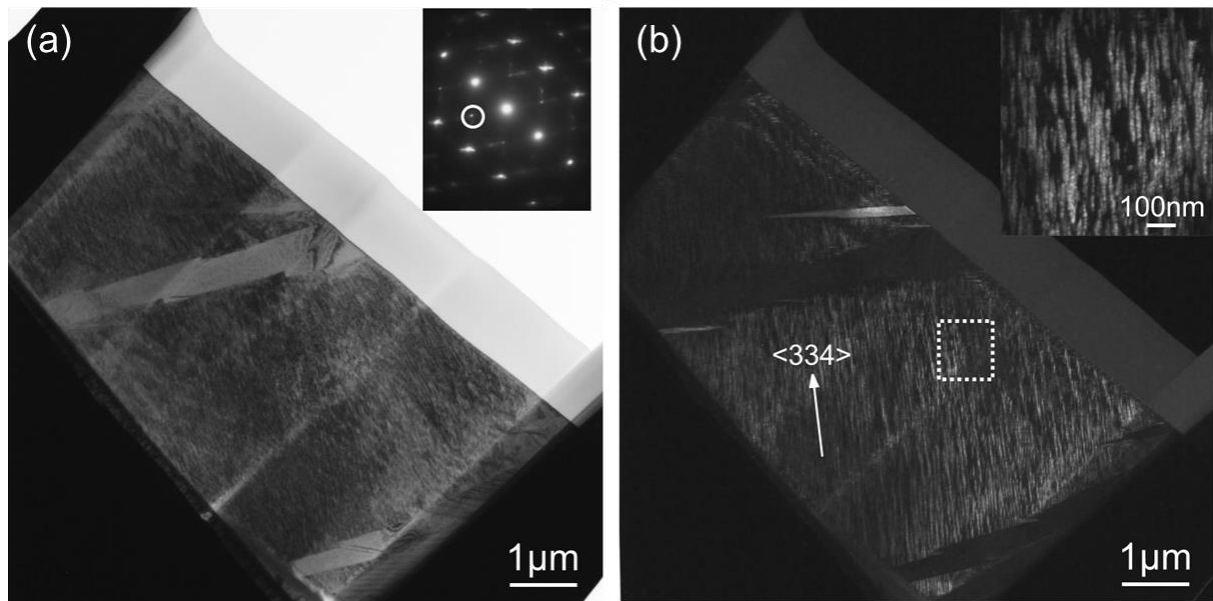
他の箇所でも母相の SF フリンジと方向が不連続に変わったバンド状の生成物が観察されたが、いずれも生成物と母相は同じ SAD パターンを示した。しかしながら、このような生成物はいずれもミクロンオーダーのサイズを有していることから、Fig. 2-4(d)の焼入れ  $M$  であることは間違いないであろう。恐らく TEM 試料の薄膜化における何らかの原因により、 $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態したものと思われる。この原因を明らかにするために TEM 試料の作製方法を電解研磨ではなく、FIB (Forced ion beam) 法で作製し、TEM 観察を行った。

**Fig. 2-8(a)**は $[110]_{\beta}$ から観察した BF 像と SAD を示す。光顕で観察されるような焼入れ  $M$  が観察された。また SAD には $\langle 112 \rangle^*$ の  $1/2$  を中心に明瞭なストリークが観察された。(b)は(a)の SAD の $\circ$ で囲った $\alpha''$ 反射から DF 像を観察した。長軸が約 100~200 nm の針状 $\alpha''$ が観察され、長軸伸び方向は  $\beta$  指数で $\langle 334 \rangle_{\beta}$ 方向であった。この組織について、FIB 加工した時のイオンビームの向きと針状 $\alpha''$ が成長した向きが異なっていることから、加工による影響は非常に少ない。恐らくは WQ 材の中に元から存在する組織と思われる。

WQ 材の TEM 試料作製により形態が異なった組織が観察されたことについて、以下に述べる。TEM 観察は室温で行っており、室温がマルテンサイト形成開始温度 ( $M_s$ ) より高温であれば、 $M$  相は不安定である。しかし、バルクでは  $M \rightarrow \beta$  逆変態が起こりにくく、光顕のように観察できる。薄膜では試料の薄さから応力が解放されることが懸念されるが FIB 試料を TEM 観察すると光顕のような焼入れ  $M$  が観察される。さらにこの試料を室温以下で観察を試みたが、 $M \rightarrow \beta$  逆変態が生じなかったことから、低温域では  $\beta$  安定化するとは言えない。恐らく電解研磨で作製した TEM 試料は、別の原因が関連していると考えられる。特に電解研磨で作製した試料には多くの水素が含まれており、この水素が Ti 合金中で  $\beta$  安定化として働いたと思われる。しかし、現段階は Ti 合金中の水素が  $M \rightarrow \beta$  逆変態を引き起こしたと考えているが、この現象の解明には至らなかった。



**Fig. 2-7** TEM micrographs of the nearby grain boundary of the quenched Ti-10Mo-7Al alloy. Though the morphology of the products is similar to the martensites, difference in structure between the product and the matrix was not recognized. (b) Enlargement of the rectangle area of (a).



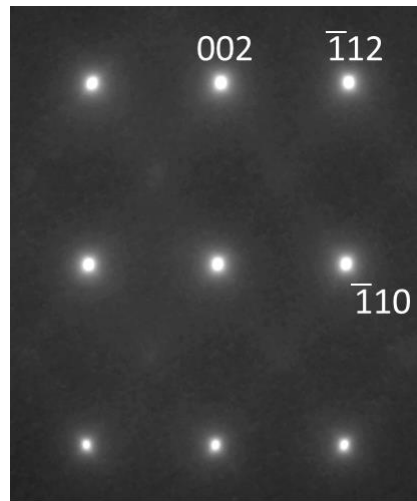
**Fig. 2-8** TEM micrographs of the quenched TEM foil prepared by FIB sampling method. (b) DF image obtained from the marked spot in the SAD of (a). (c) Enlargement of the rectangle area of (b).

#### 2-4-2-2. Ti-35Nb-7Al の焼入れ材の TEM 試料作製

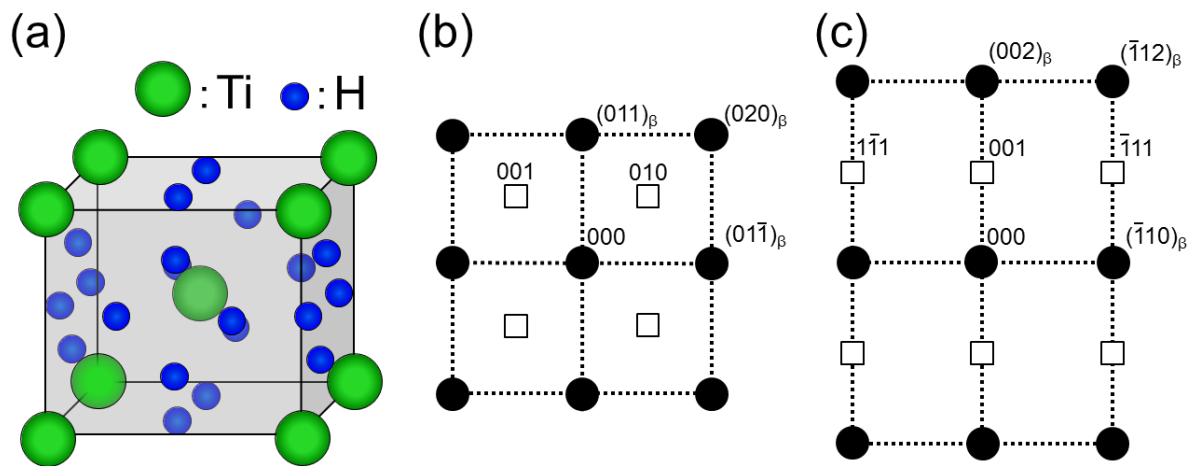
35NbA の WQ 材は Fig. 2-6(e) の SAD で  $\beta$  相の基本反射の他に B2 と思われる規則反射が存在した。この反射を基に DF 観察したが逆位相境界など B2 構造を特徴づける組織は観察されなかった。

WQ 材の TEM 試料を FIB 法で作製し、SAD 観察した結果を **Fig. 2-9** に示す。Fig. 2-6(e) の SAD と比較して、明らかに  $\langle 100 \rangle^*$  規則反射が認められないことから、この規則反射は電解研磨によるアーティファクトによるものと考えられる。微細組織に及ぼす電解研磨の影響は、古くから報告<sup>(11-14)</sup>されており、薄膜自発変態や水素の影響が懸念されている。特に電解研磨は低温で行われるため、水素の吸収により、規則反射が出現する構造が誘起されたと考えられる。

**Fig. 2-10** は BCC 金属中の水素捕獲サイト (T-site) と B2 のような反射が現れる回折パターンを示す。水素は侵入型元素であり、一般的な BCC 金属中の水素捕獲サイトは T-site と O-site が存在する。特に T-site では水素がすべて配置された場合、SAD 像で  $\langle 100 \rangle^*$  規則反射は出現しないが、T-site の 1 カ所でも水素が抜けている場合、Fig. 2-9 に示すような  $\langle 100 \rangle^*$  規則反射が容易に出現する。しかしながら、 $\langle 100 \rangle^*$  規則反射が出現できる水素配置の組み合わせは多数あるため、現段階ではその構造を特定するまでには至っていない。また他の合金を電解研磨で作製し、TEM 観察したが、いずれも  $\langle 100 \rangle^*$  規則反射は出現しなかったことから、Nb 系合金に特有の現象と思われる。



**Fig. 2-9** SAD pattern of the quenched TEM foil prepared by FIB sampling method showing no order-reflections from B2 structure. Beam //  $[110]_{\beta}$ . Compare with Fig. 2-6(e).



**Fig. 2-10** (a) Capture site of hydrogen in BCC-metal (T-site), and key diagrams of (b) beam //  $[100]_{\beta}$  and (c) //  $[110]_{\beta}$ , respectively.

## 2-5 結言

本章では  $\beta$  下限組成に 7Al を添加した合金を用いて、焼戻しに伴う特異現象を調べるとともに焼入れ組織および機械的性質を調査した結果、以下のことが明らかになった。

- 1)  $\beta$  下限組成に 7Al を添加した合金でも 4FeA と同様な特異現象が発現した。その結果、この現象は 4FeA に固有なものではなく、普遍的な現象であることが明らかとなった。
- 2) U 字曲げ材の加熱において、6MnA と 10MoA、15VA、8CrA は SR と SA (2way)、35NbA は SA のみ (1way) を示した。
- 3) 各 WQ 材において、6MnA と 10MoA、15VA は  $\alpha'$  相と  $\beta$  相、35NbA と 8CrA は  $\beta$  単相を示した。
- 4) WQ 材の TEM 観察において、10MoA の焼入れ  $M$  の消失や 35NbA の SAD 図形の B2 ような規則反射は電解研磨によるアーティファクトであることが分かった。

## 参考文献

- (1) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals **76**(2012), pp.332-337.
- (2) S. Hanada, T. Yoshio and O. Izumi: J. Mater. Sci, **21** (1986), pp.866-870.
- (3) M. Ogawa, T. Noda, S. Doi, M. Ueda and M. Ikeda: JJILM, **58** (2008), pp.611-616.
- (4) Y. Takemoto, I. Shimizu, A. Sakakibara and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals. **70** (2006), pp.110-113.
- (5) M. Ikeda, M. Ueda, R. Matsunaga, M. Ogawa, M. Ninomi: J. Mater. Sci. **50** (2009), pp.2737-2743.
- (6) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.449-455.
- (7) D. Sugano and M. Ikeda: Mater. Sci. Eng. **C25** (2005), pp.377-381.
- (8) X. Ren and M. Hagiwara: Acta Mater., **49** (2001), pp.3971-3980.
- (9) K. Muraleedharan, A. K. Gogia, T. K. Nandy, D. Banerjee, and S. Lele: Met. Trans. A **23A** (1992), pp.401-415.
- (10) V. Chaumat, C. Colinet, and F. Moret: J. Phase Equilibria, **20** (1999), pp.389-398.
- (11) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), pp.287-288.
- (12) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), pp.2461-2469.
- (13) R. A. Spurling, C. G. Rhodes and J. C. Williams: Met. Trans., **5** (1974), pp.2597-2600.
- (14) R. A. Spurling: Met. Trans. A, **6A** (1975), pp.1660-1661.



## 第3章 Ti-10Mo-7Al 合金の焼戻しに伴う自発変形と相変態挙動

### 3-1. 諸言

第2章で $\beta$ 下限組成に7Alを添加した合金は焼戻しに伴って特異現象が発現する。合金系によって多少異なるが、主な特徴は以下のようにまとめられる。(1) $\beta$ 結晶粒単位で試料表面に凹凸が生じる。(2)U字曲げ材を加熱すると、曲げ方向に変形が自発的に進展する(SA)。合金組成によっては形状記憶合金のように一旦形状が回復(SR)した後、SAが進展する合金もある。これらの現象はTi-4Fe-7Al(4FeA)でいずれも焼戻しによって $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態することが原因であるが、焼入れで形成される $\alpha'$ とは異なり、ナノサイズの微細な $\alpha'$ であることが明らかとなっている<sup>(1)</sup>。この焼戻し組織については不明な点が多く残されている。

本章はTi-10Mo-7Al合金を用いて、U字曲げ材の自発的変形メカニズムを明らかにするとともに焼戻しにおける時効挙動および微細組織、機械的性質について述べる。

### 3-2. 実験方法

実験に用いたTi-10Mo-7Al(10MoA)合金は第2章と同じ化学組成の合金を用いた。Thermo-Calcによる $\beta$ -transusは二元系Ti-10Mo合金が772℃、三元系10MoA合金が909℃であった。焼入れは真空中において、 $\beta$ 域の1050℃・30minの溶体化処理後、氷水中にて水冷を行った(WQ)。等温時効処理は各温度それぞれ1枚の試料(10×10×2 mm<sup>3</sup>)で、200~550℃の塩浴中にて行った。硬さ試験はVickers硬度計を用いて2.94 Nの荷重で7点測定し、平均値を測定した。引張試験はゲージ部10 mm×3 mm×0.8 mmの試験片を用い、初期ひずみ速度 $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて破断まで行った。XRD測定やTEM試料の作製、TEM観察は第2章と同じ条件で行った。走査型TEM(STEM)を用いたEDS分析は、Csコレクタ(球面収差補正)付のJEM-2100Fを用い、200 kVにて観察および分析を行った。EDSマッピングの際には試料ドリフト補正を行い、測定した。焼戻しに伴う形状変化の調査には、WQ材を約0.20 mm厚の薄板に仕上げ、室温にて8 mmφの丸棒に巻き付けU字曲げを行った。U字曲げで付与したひずみは試料表面において、約2.8~3%であった。写真撮影は10℃毎に行った。その一つの試料を用いて、ホットプレート(昇温速度は約0.4℃/s)上で200℃まで加熱した後、水冷(WQ)し、再び試料に約2.8~3%のひずみを加え、200℃まで再加熱し、水冷した。その後、再び試料に約2.8~3%のひずみを加え、420℃まで昇温し、水冷した。最後に420℃まで昇温し、空冷(AC)した過程を二回繰り返した。Fig. 3-1はこれらの熱処理過程を示す。

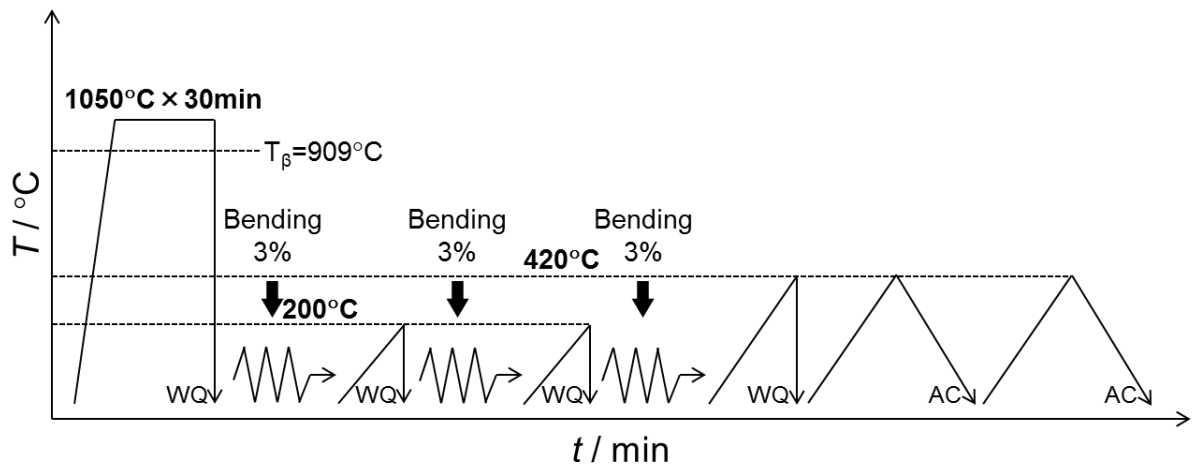


Fig. 3-1 Shape change with heating treatment pattern of the specimen.

### 3-3. 実験結果

#### 3-3-1. U字曲げ材の加熱に伴う特異な形状変化

Fig. 3-2 は U 字曲げ材を 200 °C まで加熱 (RT①) し、形状回復した試料を再び室温にて U 字に曲げた試料を 200 °C まで加熱 (RT②) を行ったときの形状変化と試料の形状変化の挙動を曲げ半径比 (加熱中の曲率半径) / (曲げ直後の半径) で表したものを示す。曲げ半径比の増加は SR の進行, 減少は SA の開始を意味する。どちらも 200 °C までの加熱で SR を示した。この SR の挙動において、繰り返し実験を行っても SR は発現するが、繰り返し回数の増加とともに形状回復率は低下した。

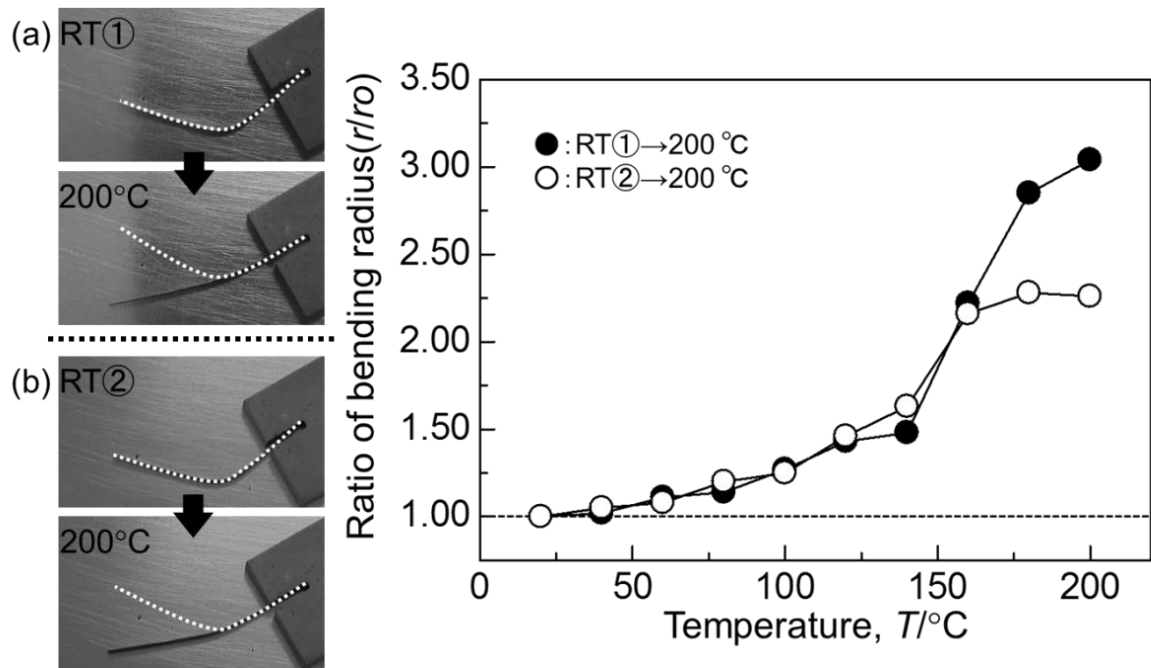
Fig. 3-3 は 10MoA の応力-ひずみ曲線と破断部近傍の変形組織を SEM-EBSP で観察した結果を示す。この引張曲線は、比較的低い降伏応力 (380MPa) と急激な加工硬化を示した。破断後の変形部の SEM-EBSP の結果では加工誘起マルテンサイト (*M*) が観察された。この結果より、200 °C での SR は加工誘起 *M*→β 逆変態したことにより、形状回復したと思われる。

Fig. 3-4 は Fig. 3-2 と同じ試料を再び U 字に曲げた試料を 420 °C まで加熱 (RT③) し、水冷した後の状態で、再び 420 °C まで 2 回繰り返し加熱 (RT④, RT⑤) を行い、冷却は空冷を行ったときの形状変化を示す。矢印は表面起伏が観察された温度を示す。RT③は RT①と RT②と同様に 180 °C 付近で SR した後、SA が観察された。RT④は 420 °C まで加熱すると SR を示し、冷却すると SA を示した。その後、RT⑤も同様に加熱した結果、RT④と似た現象が見られた。また SA 後

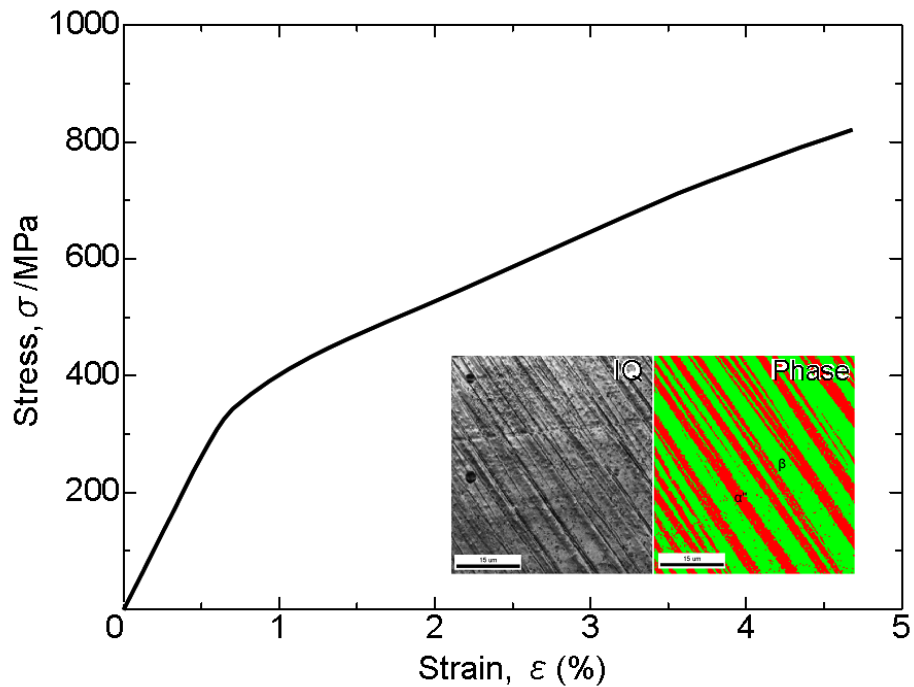
に U 字に曲げを加えず，液体窒素温度まで冷却すると，低温でも形状が閉じ，室温に戻すと形状が開く現象が現れた。

**Fig. 3-5** は Fig. 3-4 で示した試料の形状変化の挙動を曲げ半径比で表したものを示す。加熱側は▲，冷却側は▽を示し，曲げ半径比の増加は SR の進行，減少は SA の開始を意味する。矢印は表面起伏が確認された温度を示す。RT③は SR を示した後，すぐに SA が開始していることが分かった。SA は表面起伏が確認された温度からすぐに現れることから焼戻しで生成される  $\alpha''$  が関与していると思われる。RT④と RT⑤は 420 °C まで加熱後，室温までの冷却においてほぼ同じ曲率の履歴を辿って，最初の曲率に戻ることがわかった。以上のことから SA 後の試料はバイメタルのように熱可逆的形状変化を示すことが明らかとなった。

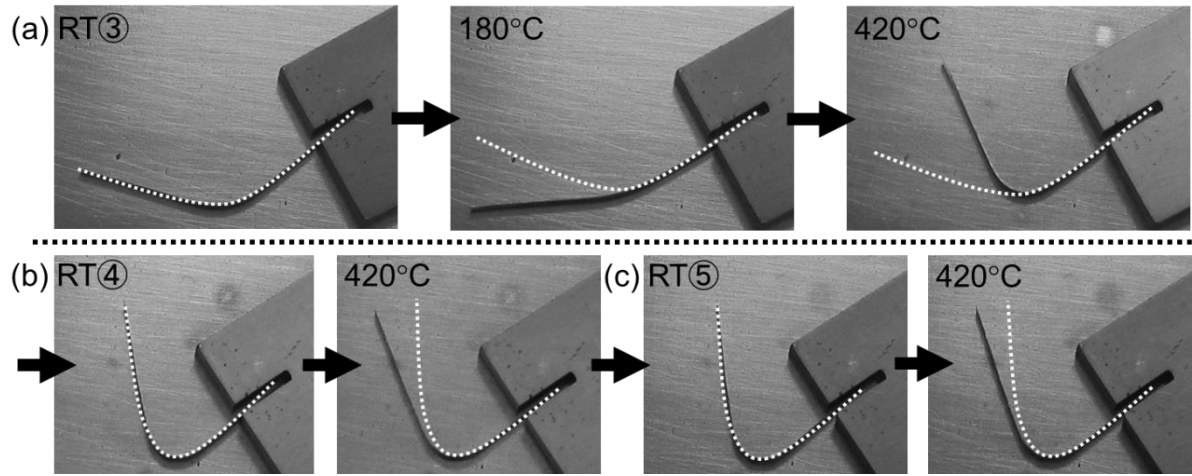
SA の現象を解明するために U 字曲げ材の加熱後の試料の側面から，FIB により内側，中側，外側をサンプリングし，TEM 観察を行った。**Fig. 3-6** はサンプリング箇所を表した U 字曲げ材の側面の SEM 像と，各位置から観察した SAD 像および圧縮位置と引張位置の SAD から解析した  $\alpha''$  のステレオ投影を示す。いずれも同一の旧  $\beta$  粒内から TEM 試料をサンプリングしており，観察面は曲率半径方向から行った。観察面はいずれも  $\beta$  指数で  $\langle 001 \rangle_\beta$  であった。圧縮位置の SAD パターンは  $\langle 011 \rangle_{\alpha''}$  であり， $\langle 110 \rangle_\beta$  の 1/2 に反射は認められないが， $\langle 110 \rangle_\beta$  に十字状のアステリズムが観察された。解析の結果， $a$  軸を回転軸として 90 °回転した 2 つの  $\alpha''$  バリエントから構成されていることが分かった。またこの 2 つのバリエントは試料の長手方向（圧縮軸）に  $\alpha''$  の  $a$  軸が一致しており，圧縮に有利なバリエント選択が行われているものと考えられる。一方，引張位置では  $\langle 100 \rangle_{\alpha''}$  のパターンから成っており，2 方向の  $\langle 110 \rangle_\beta$  の 1/2 に反射が観察された。解析の結果，試料板厚方向（半径方向）に  $\alpha''$  の  $a$  軸が一致し， $a$  軸を回転軸として 90 °回転関係を持つバリエントであることから，引張に有利なバリエントが選択されていることが分かった。中立位置からの SAD は，アステリズムと 2 方向の  $\langle 110 \rangle_\beta$  の 1/2 に反射が観察されたことから，優先バリエント選択は行われていないと考えられる。その結果，圧縮側と引張側でバリエントの偏りによって SA 現象を引き起こすことが明らかとなった。SA 後のバイメタルのような形状変化については，本章の考察で述べる。



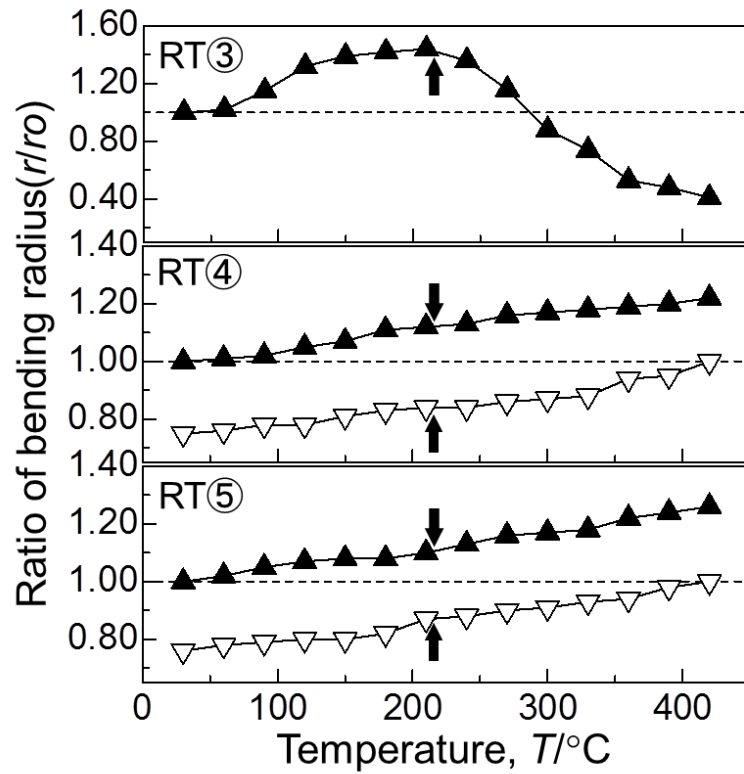
**Fig. 3-2** (a) The photographs which heated U-shaped specimen until 200°C. (b) heated (a) until 200°C again. The dashed lines express the initial shapes of specimens at room temperature. The right graph shows the ratio of bending radius with the heating of (a) and (b).



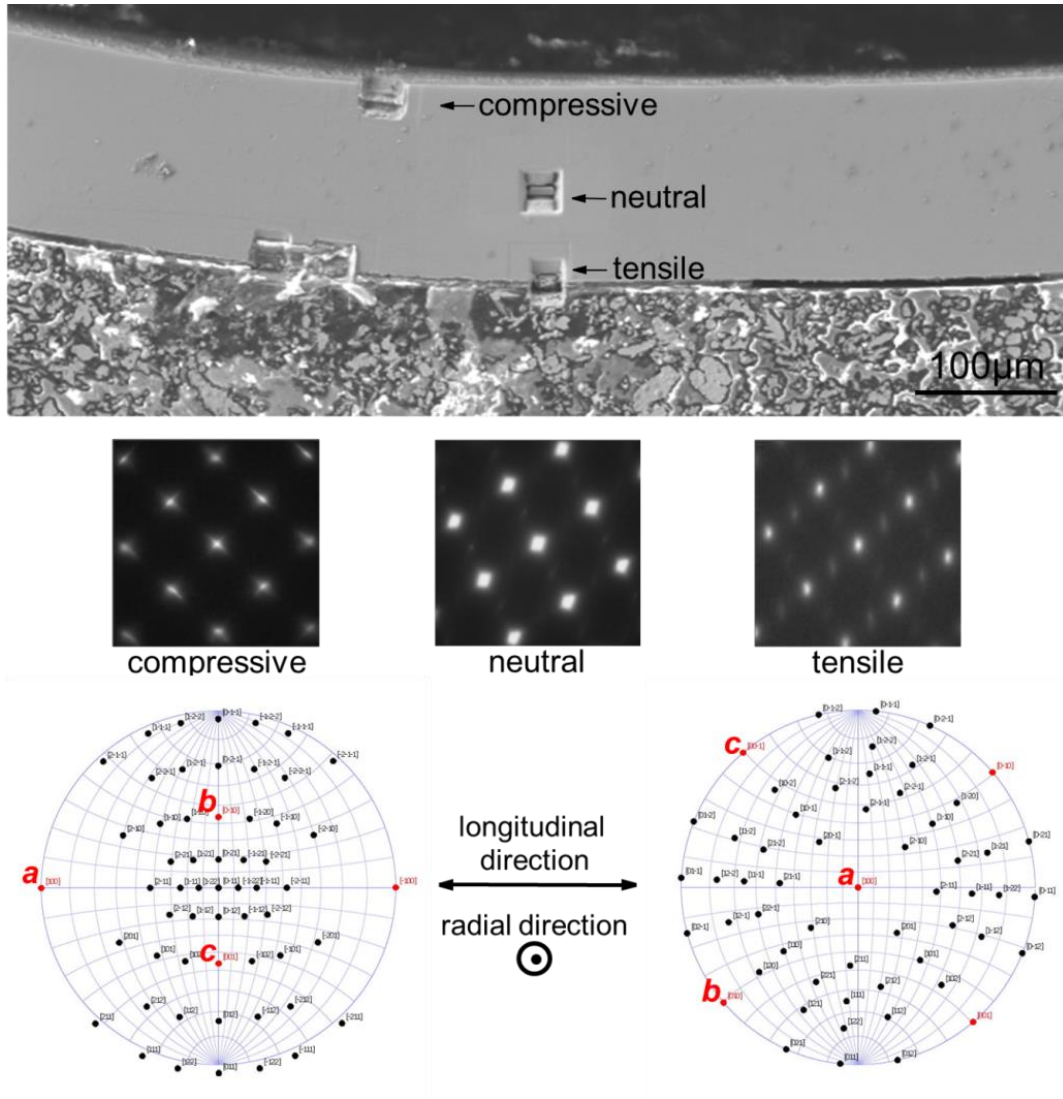
**Fig. 3-3** Stress-strain curve of the quenched specimen and EBSD analysis of the deformation products after the tensile test.



**Fig. 3-4** (a) The photographs which heated specimen of Fig. 3-2 (b) until 420°C. (b) heated (a) until 420°C again. Finally, (c) heated (b) until 420°C again. The dashed lines express the initial shapes of specimens at room temperature.



**Fig. 3-5** The graphs shows the ratio of bending radius with the heating of Fig. 3-4. ▲ is a heating side, ▽ is a cooling side. The arrows show the temperatures at which roughening began.



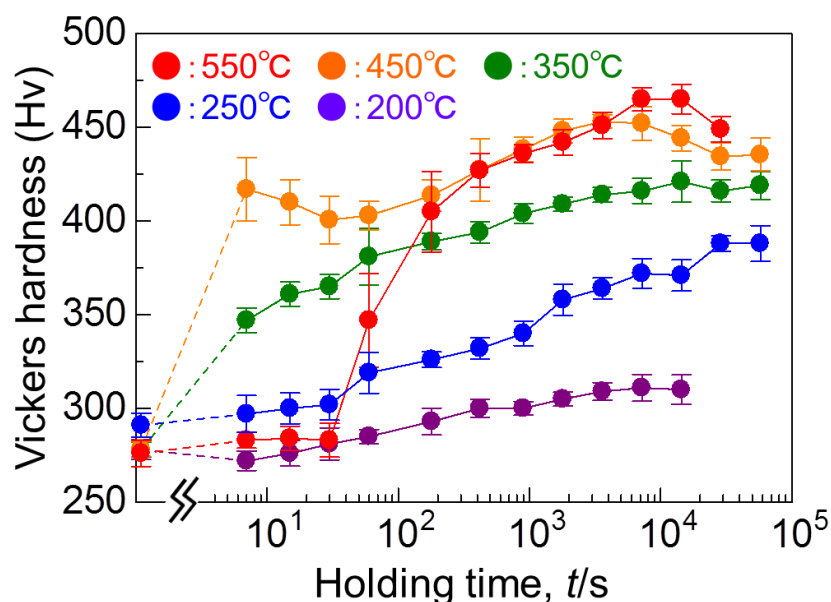
**Fig. 3-6** SEM image showing TEM sampling positions on the side surface of U-shaped specimen (upper). SAD patterns obtained from each position (middle). Stereo-projections of the compressive and the tensile positions (lower).

### 3-3-2. 等温時効処理による硬さ変化

**Fig. 3-7** は 200 °C~550 °C の等温時効処理による硬さ変化を示す。硬さ測定は熱処理毎に生成される酸化被膜および表面起伏を十分除去して測定を行った。WQ 材の硬さは 278 Hv であり、二元系 Ti-10Mo の WQ 材 (約 340 Hv) と比べ軟らかいことが分かった。これは Al の添加により、焼入れ  $\omega$  相の形成が抑制されたことが原因と考えられる。いずれの温度においても時効硬化が見られたが、特に 550 °C と 450 °C に硬化の影響が見られた。550 °C では、30 s までほとんど硬化しないが、1 min 後には +71 Hv もの著しい硬化が見られた。その後、2 h で最大硬さ (465 Hv) に到達し、緩やかに軟化した。450 °C では、わずか 7 s の時効で +140 Hv もの著しい硬化が見られた。その後、若干軟化傾向を示したがその原因は分らなかった。1 h で最大硬さ (453 Hv) に到達した後、緩やかに軟化した。また 350 °C や 250 °C、200 °C では 16 h の時効後もまだ硬化が続いており、550 °C の最大硬さに到達するまでは硬化すると思われる。

変態挙動に及ぼす温度と時間の関係を明らかにするため、Fig. 3-7 の結果を基に焼入れ硬さ (約 278 Hv) を変態率 0 % とし、最大硬さの約 465 Hv を変態率 100 % と仮定したときの TTT 線図を **Fig. 3-8** に示す。変態率 25 % では 400 °C 付近にノーズを持ち、変態率 60-80 % では 450 °C 付近にノーズを持った。これらの焼戻し挙動より C 曲線に近い変態挙動を示したことは、この変態が熱活性化過程により進行すると思われる。

この熱活性化が起因するものとして、Ti 合金の熱処理過程で不可避に含まれる酸素 (侵入型元素) の拡散、あるいは焼入れで凍結された過剰空孔の拡散が関与していると思われるが、現時点では結論には至らなかった。



**Fig. 3-7** Hardness change with tempering at 200-550°C of the specimen.

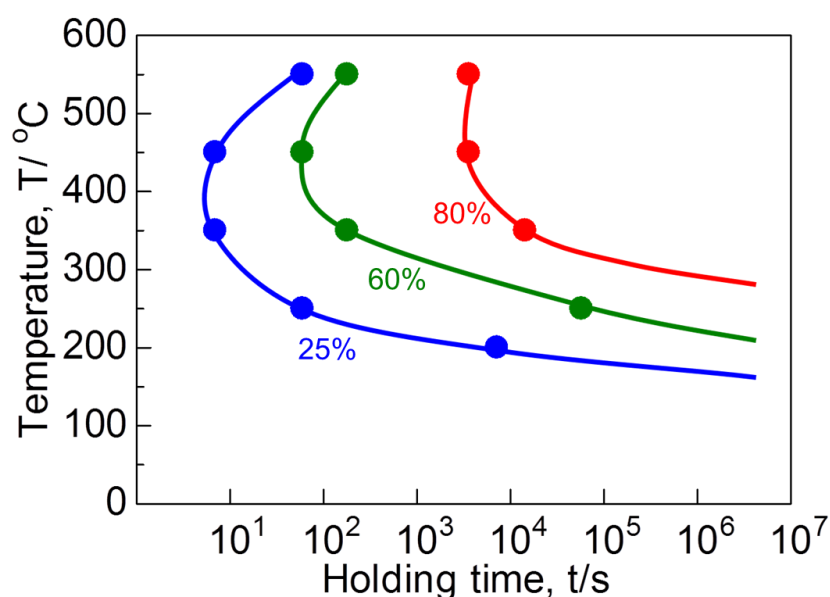


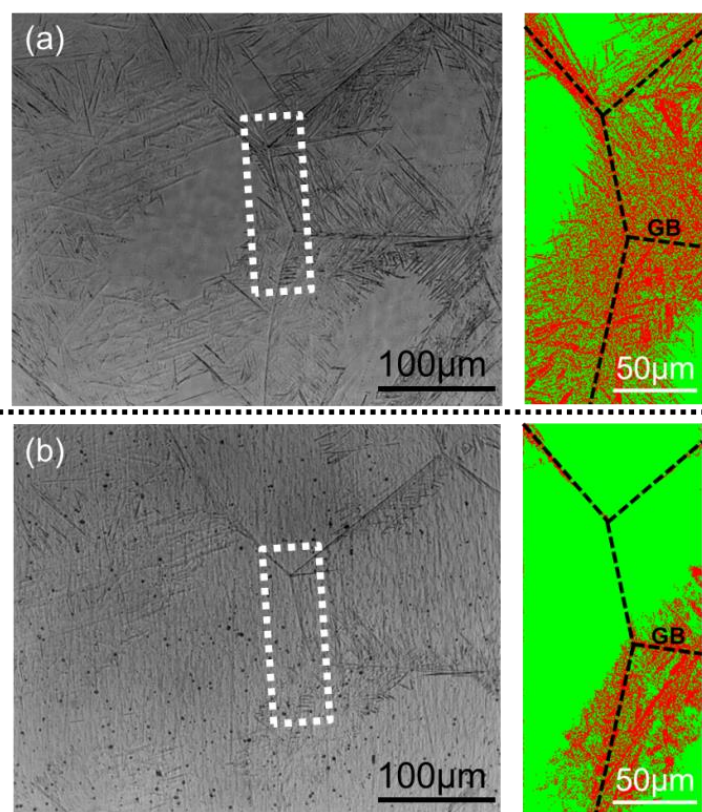
Fig. 3-8 TTT curve estimated from hardness change of Ti-10Mo-7Al alloy with aging in a salt bath.

### 3-3-3. 200 °C焼戻しに伴う構造変化と微細組織

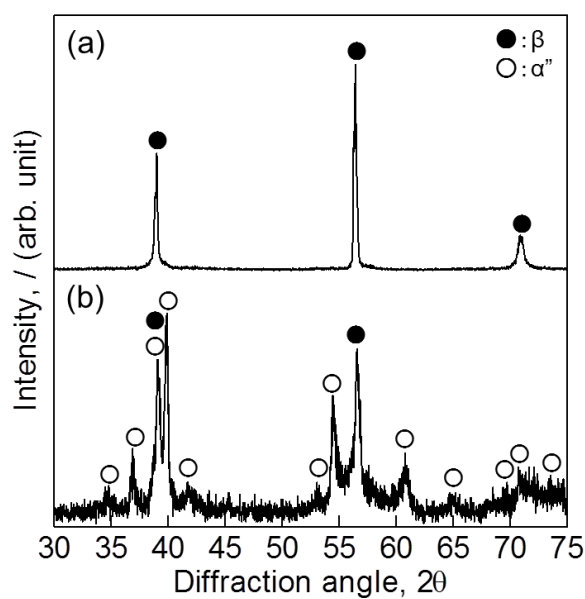
Fig. 3-9 は 200 °C・5 min 焼戻し前後の光顕組織と SEM-EBSD を示す．なお(a)と(b)は同一箇所を光顕で観察したものである．200 °C焼戻しで大部分の焼入れマルテンサイト(M)は消滅することがわかった．図中の破線で囲んだ箇所を SEM-EBSD で測定した．この Phase-map は緑色が  $\beta$  相，赤色が  $\alpha'$  相を示す．SEM-EBSD から焼入れ M は 200 °C焼戻しにより，明らかに減少していることが確認された．

試料表面の全体的な結晶構造の平均を調査するため，Fig. 3-9 で用いた試料の XRD 測定結果を Fig. 3-10 に示す．WQ 材の XRD 結果は  $\alpha'$  と  $\beta$  のピークが確認されたが，200 °C焼戻しではほぼ  $\beta$  のピークのみが観察されたことから， $\alpha' \rightarrow \beta$  逆変態したことが分かった．WQ 材における  $\alpha'$  相の格子定数は  $a = 0.305$  nm,  $b = 0.487$  nm,  $c = 0.465$  nm,  $\beta$  相の格子定数は  $a = 0.326$  nm であった．一方，200 °C時効材の  $\beta$  相の格子定数は  $a = 0.326$  nm であった．これより 10MoA の  $A_s$  点は 200 °C 付近にあるものと考えられる．





**Fig. 3-9** Change of optical microstructure (left), and SEM-EBSD (right) in the same area of the identical specimen. (a) As-quenched and (b) aged at 200°C for 5min. Enlargement of the rectangle area as shown in optical micrographs observed in SEM-EBSP. Green and red regions correspond to  $\beta$ -phase and  $\alpha''$ -phase, respectively.



**Fig. 3-10** Change of XRD profiles in the same area of the identical specimen as shown in Fig. 3-6. (a) Aged specimen at 200°C for 5min, (b) quenched specimen.

### 3-3-4. 450 °Cと 550 °C焼戻しに伴う構造変化と微細組織

**Fig. 3-11** は 450 °C 時効に伴う構造変化を調査するため、XRD 測定結果を示す。WQ 材では  $\alpha''$  と  $\beta$  のピークが確認された。わずか 7 s のブロードなプロファイルに変化し、時効とともに  $\beta$  のピーク強度が減少した。450 °C-1 h 時効材の  $\alpha''$  相の格子定数は  $a=0.300$  nm,  $b=0.495$  nm,  $c=0.463$  nm であった。斜方晶の度合いを表す軸比  $b/a$  は WQ 材の 1.60 から 1 h 時効で 1.65 まで増加した。4FeA でも同様に時効によって軸比が増加したが<sup>(1)</sup>, 4FeA (450 °C-1 h 時効材  $b/a=1.71$ ) の方がより hcp に近い  $\alpha''$  に変化していることが分かった。

**Fig. 3-12** は急激に硬化した 450 °C-7 s 時効材の TEM 組織を示す。ごく短時間時効のため、部分的に  $\beta$  組織の箇所(a)と微細な  $\alpha''$  に変態している箇所(b)が観察された。 $\beta$  組織は長距離にわたって結晶格子が連続しているため容易にバンドコンタが観察されるが、 $\alpha''$  組織は非常に微細なドメインに分割されているため、バンドコンタが観察できない特徴がある<sup>(1)</sup>。

**Fig. 3-13** は Fig. 3-12(b)のような微細組織領域で高分解能 TEM 観察を行った結果を示す。観察は  $[111]_{\beta}$  から行っており、3 つの  $\alpha''$  バリエーションが三角形に配置して形成されている。またバリエーションのサイズは約 15~20 nm の長辺を有しており、非常に微細であることが分かった。

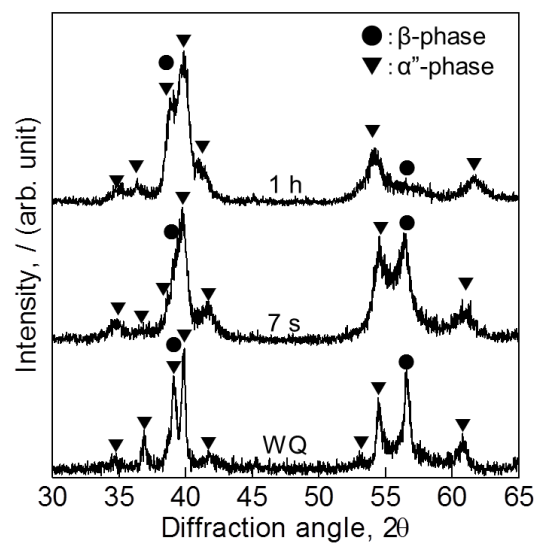
**Fig. 3-14** は最も硬化した 450 °C-1 h 時効材の組織を示す。粒界近傍は約 260 nm の  $\alpha''$  が三角形に配置した組織が観察されたが、粒界から粒内にかけて (3.5 $\mu$ m~)  $\alpha''$  のサイズは急激に小さくなっていることが分かった。また WQ 材で観察されたようなミクロンオーダーの針状組織は全く観察されなかった。これについては  $\alpha''$  相が 200°C 付近で一度、 $\beta$  相に逆変態した後、新たに 260 nm 程度の微細な  $\alpha''$  が形成されたと考えられる。

**Fig. 3-15** は 450 °C-1 h 時効材の微細な  $\alpha''$  について STEM-EDS による組成マップを示す。針状  $\alpha''$  の内側と外側領域の定量分析を行ったが、組成分配はほとんど認められなかった。

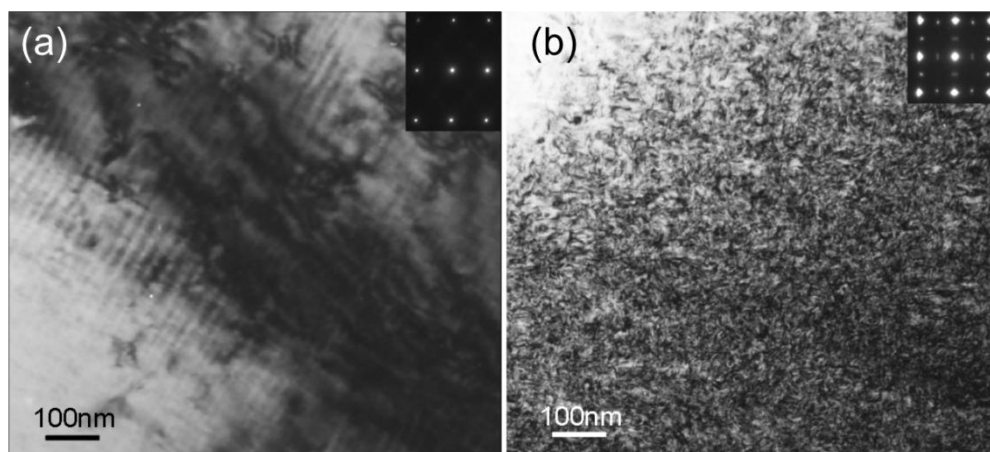
550 °C 時効に伴う構造変化を調査するため、XRD 測定結果を **Fig. 3-16** に示す。550 °C 時効において、3 min 後には  $\alpha''$  のピークが WQ 材よりブロードなプロファイルに変化した。また時効とともに  $\beta$  のピーク強度が減少し、1 h まで時効すると  $\alpha$  のみのピークに変化した。550 °C-1 h の  $\alpha$  相の格子定数は  $a=0.293$  nm,  $b=0.505$  nm,  $c=0.461$  nm であった。550 °C 以上では  $\alpha$  相を示すことが分かった。

**Fig. 3-17** は 550 °C 時効の(a)3 min と(b)1 h 保持の TEM 組織を示す。観察は  $[111]_{\beta}$  から行っており、3 min 保持材は焼入れ  $M$  の大きさと異なる約 1  $\mu$ m の針状組織が観察された。1 h 保持材は 3 min 保持材で見られた大きさの針状組織が確認されず、さらに微細な針状組織が多く観察された。

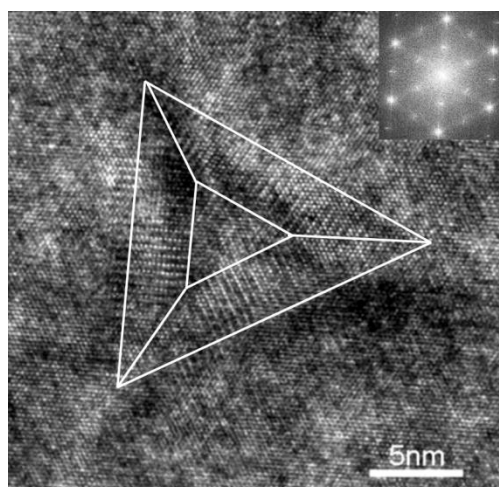
550 °C-1 h 時効材の針状組織について STEM-EDS 分析を行った結果を **Fig. 3-18** に示す。Ti と Al の組成分析を行った結果、組成分配が見られなかった。1 h は針状組織内の Mo の濃度が希薄になっていることが明らかとなり、原子拡散が生じていることがわかった。



**Fig. 3-11** XRD profiles of the specimens aged at 450°C for various times.

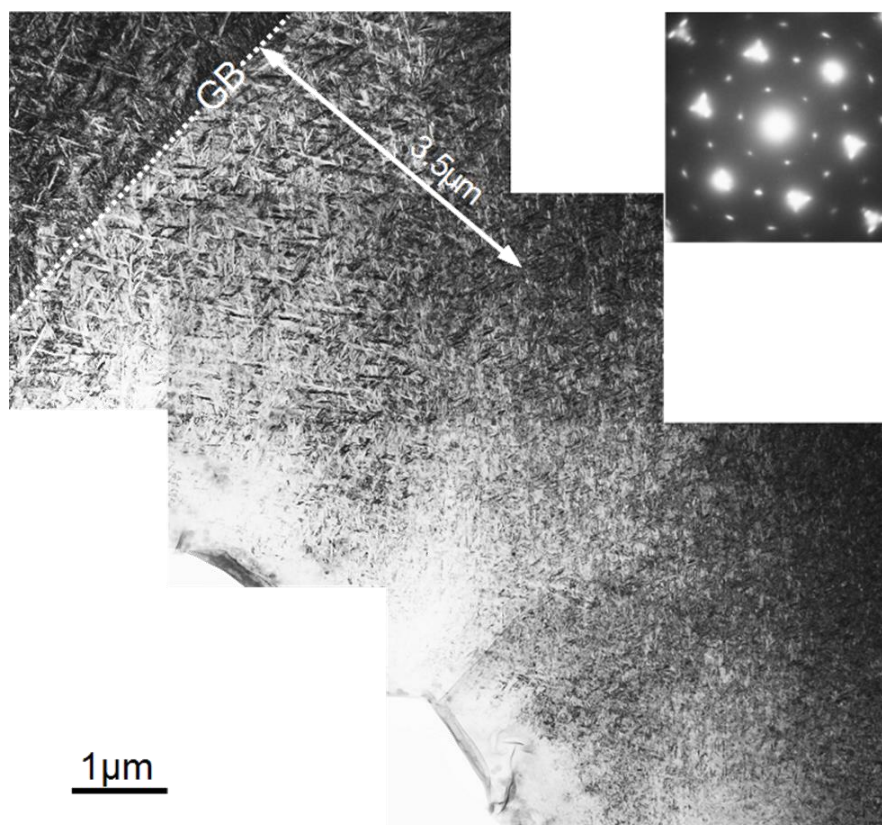


**Fig. 3-12** TEM micrographs of the specimen aged at 450°C for 7s. Two kinds of structure, (a) β-structure and (b) α''-structure, were observed.

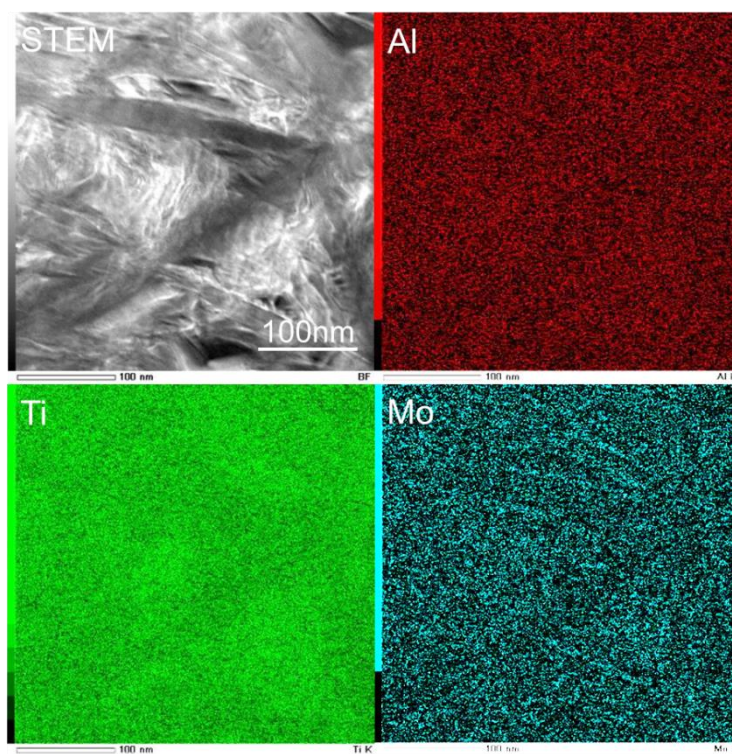


**Fig. 3-13** HR-TEM image of the products in the specimen aged at 450°C for 7s.

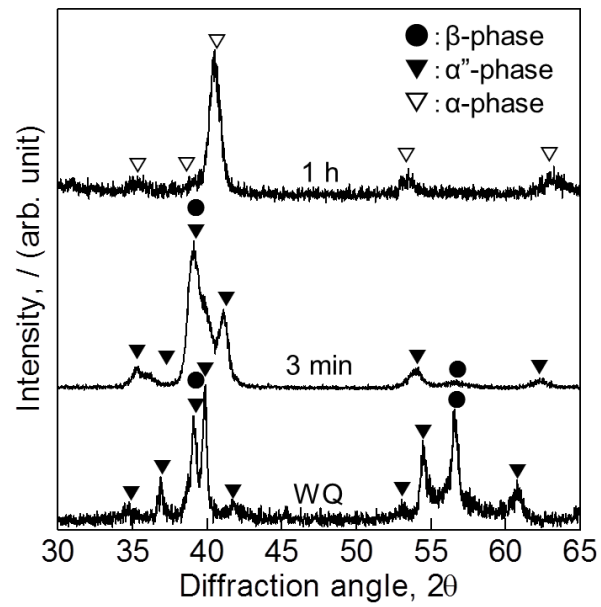




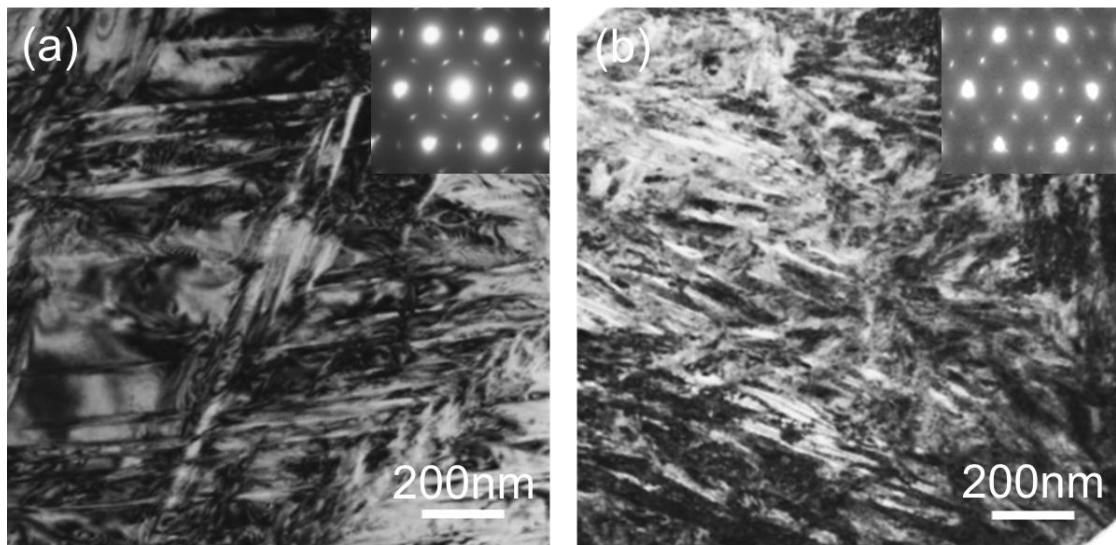
**Fig. 3-14** TEM image of the specimen aged at 450°C for 1h.



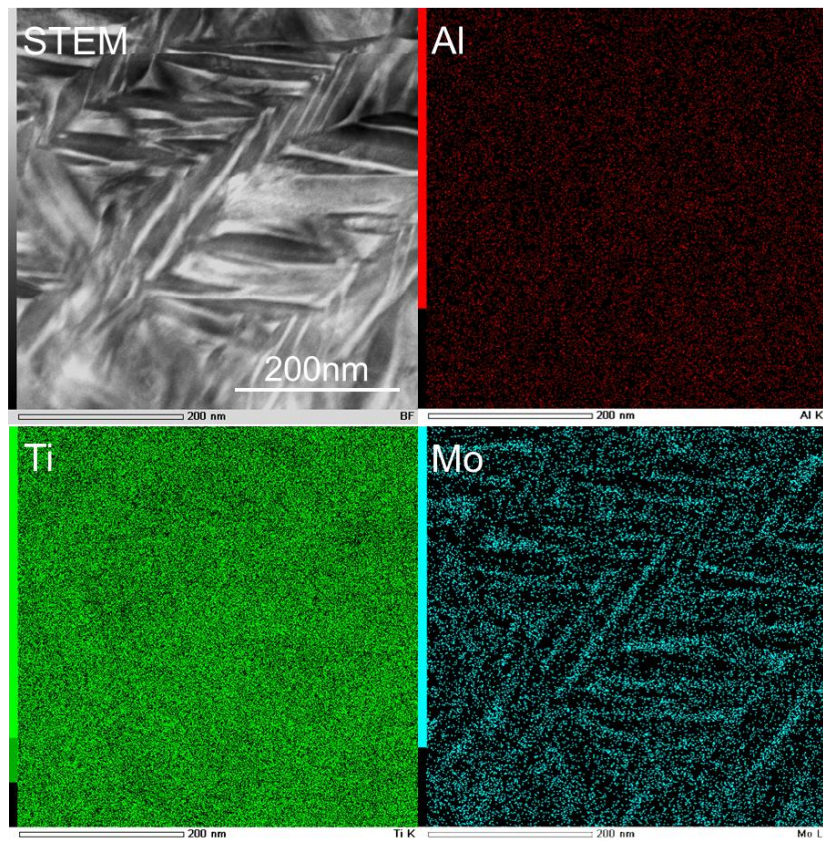
**Fig. 3-15** STEM-BF image and EDS element maps of the specimen aged at 450°C for 1h.



**Fig. 3-16** XRD profiles of the specimens aged at 550°C for various times.



**Fig. 3-17** TEM micrographs and SAD patterns of the specimen aged at 550°C for (a) 3min, (b) 1h.



**Fig. 3-18** STEM-BF image and EDS element maps of the specimen aged at 550°C for 1h.



### 3-4. 考察

#### 3-4-1. U字曲げ材の加熱におけるバイメタルのような形状変化

Fig. 3-4 に示したバイメタルのような形状変化について、線膨張係数の異方性が考えられる。 $\alpha''$  の斜方晶構造の各軸における線膨張係数は報告例がないため、純 Ti の線膨張係数を用いて考察する。純 Ti の  $\alpha$  相 (hcp) は  $\alpha''$  の斜方晶構造と比較的に同じ構造である。hcp 構造の  $a$  軸の線膨張係数は  $9.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  であり、 $c$  軸の線膨張係数は  $5.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  である<sup>(2)</sup>。 $a$  軸方向の熱膨張率は  $c$  軸方向の約 1.7 倍と異方性が強く表れる。その結果、二回目以降の 420  $^{\circ}\text{C}$  までの加熱によって圧縮側で  $a$  軸が長手方向に選択されたことにより、内側は線膨張係数が大きな材質となり、外側は線膨張係数が小さな材質となるため、バイメタルのような熱可逆的な変形を引き起こしたものと考えられる。

#### 3-4-2. 焼戻しに伴う $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態機構

焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態のメカニズムについて以下のように推測している。Ti に Al や Sn を添加しても  $M_s$  はほとんど低下しない<sup>(3)</sup>。これらの元素は  $\alpha$  安定化元素として  $\beta$ -transus を上昇させる。その結果、 $\beta$  相と  $\alpha$  相の自由エネルギーが等しくなる温度 ( $T_0$ ) が高温になり、 $M_s$  も  $\beta$ -transus に近い温度を維持するためである。しかし、 $\beta$  型 Ti 合金に第三元素として Al や Sn を添加すると、いずれも  $M_s$  を低下させることが知られている<sup>(4)</sup>。このことは Al の添加による固溶強化によって、マルテンサイト変態に必要なせん断応力 ( $\tau_{\beta \rightarrow M}$ ) が増加し、変態が起こりにくくなっているためと考えられる。つまり、化学自由エネルギー的には Al の添加によって  $M_s$  は高温に移行するが、 $\tau_{\beta \rightarrow M}$  が増加する分、見かけの  $M_s$  は室温以下まで低下し、急冷で  $\beta$  相が残留すると思われる。

いくら低温にサブゼロ処理を行っても、 $\tau_{\beta \rightarrow M}$  がますます増加するため、マルテンサイト変態は起こらない。一方、逆に温度を上げると  $\tau_{\beta \rightarrow M}$  は低下し、見かけの  $M_s$  は上昇する。 $M_s$  が焼戻し温度を越えると、急激に  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態が生じると考えられる。さらに焼戻し温度が  $M_s$  より高い場合は、原子拡散を伴った  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態が進行すると考えられる。

### 3-5. 結言

本章は Ti-10Mo-7Al 合金を用いて、U 字曲げ材の自発的変形メカニズムを明らかにするとともに焼戻しにおける時効挙動および微細組織、機械的性質について調査した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) U 字曲げ材を加熱すると、200 °C 付近まで SR した後、さらに昇温すると SA した。200°C までの SR は加工誘起  $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態によるもので、繰り返し実験を行っても SR は発現するが、繰り返し回数の増加とともに形状回復率は低下した。一方、420 °C までの SA は  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態によるものであり、U 字型試料の内側（圧縮部）と外側（引張部）で形成される  $\alpha''$  バリエーション（兄弟晶）の種類が異なるため、 $\beta \rightarrow \alpha''$  変態ひずみによって SA 現象を発現することがわかった。また  $\alpha''$  には熱膨張率の異方性があるため、 $\alpha''$  バリエーションの偏りが生じた SA 後の試料はバイメタルのように熱可逆的形状変化を示すようになった。
- 2) 350 °C や 450 °C 時効において、7 s で急激な硬化を示し、550 °C 時効は 1 min の潜伏期間の後、急激な硬化を示した。
- 3) 焼戻し硬さから見積もった  $\alpha''$  変態挙動は TTT 線図上で Ti-4Fe-7Al 合金と同様に C 曲線を示すことから熱活性型の変態であることがわかった。
- 4) WQ 材で生じた粒界近傍の針状- $\alpha''$  は 200 °C 時効により大部分が消失した。
- 5) 450 °C の時効硬化曲線の急激な硬さ変化はナノサイズの針状- $\alpha''$  であることがわかった。また 450 °C-1 h 時効で形成される針状  $\alpha''$  の組織サイズは、粒界（260 nm）から粒内（20 nm）にかけて微細になる。
- 6) 450 °C 時効で生成された針状組織はマルテンサイトの的な組織を示した。
- 7) 550 °C-3 min は焼入れ  $M$  の大きさと異なる約 1  $\mu\text{m}$  の針状組織が観察され、1 h 後には 3 min 時効材で観察された組織は確認されず、約 200 nm の針状組織が観察された。
- 8) 550 °C 時効で生成された針状組織は原子拡散を伴った組織を示した。
- 9) 焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態は、Al 添加による固溶強化によって見かけの  $M_s$  は低下するが、加熱によって焼戻し温度以上に  $M_s$  が上昇することによりマルテンサイトの的な変態が生じることを提唱した。



## 参考文献

- (1) Y.Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Met. Mater. **77**(2013), pp.368-374.
- (2) R. R. Pawar and V. T. Deshpande: Acta Cryst. **A24**(1968), pp.316-317.
- (3) H. Kimura: Bulletin of the Japan Institute of Metals Materia Japan, **9**(1970), pp. 620-638.
- (4) P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki: Acta Mater. **57**(2009), pp. 2509-2515.

## 第4章 Ti-35Nb-7Al 合金の焼戻しに伴う相変態挙動

### 4-1. 諸言

第2章で、 $\beta$  下限組成に 7Al を添加した合金は Ti-4Fe-7Al (4FeA)<sup>(1)</sup>と同様な焼戻しに伴う特異現象が発現する。この現象において、Ti-35Nb-7Al (35NbA) だけが他の合金と異なった。この合金は U 字曲げ材の加熱で形状回復を示さず、曲げ方向にのみ変形が自発的に進展する (SA)。本章は 35NbA を用いて、焼戻しにおける時効挙動および微細組織、機械的性質について調査した。

### 4-2. 実験方法

実験に用いた 35NbA 合金は第2章と同じ化学組成の合金を用いた。Thermo-Calc による  $\beta$ -transus は二元系 Ti-35Nb 合金が 664 °C、三元系 35NbA 合金が 764 °Cであった。焼入れは真空中において、 $\beta$  域の 1050 °C-30 min の溶体化処理後、氷水中にて水冷を行った (焼入れ材: WQ 材)。等温時効処理は各温度それぞれ 1 枚の試料 (10×10×2 mm<sup>3</sup>) で、250~550 °Cの塩浴中にて行った。硬さ試験や XRD 測定、TEM 観察は第2章と同じ方法を用いた。また TEM 試料の作製や STEM-EDS 分析は、第3章と同じ方法を用いた。

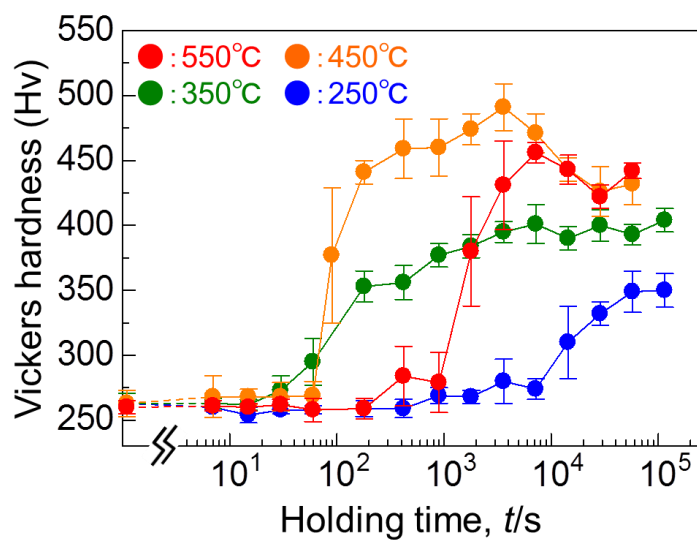
### 4-3. 実験結果

#### 4-3-1. Ti-35Nb-7Al 合金の等温時効処理による硬さ変化

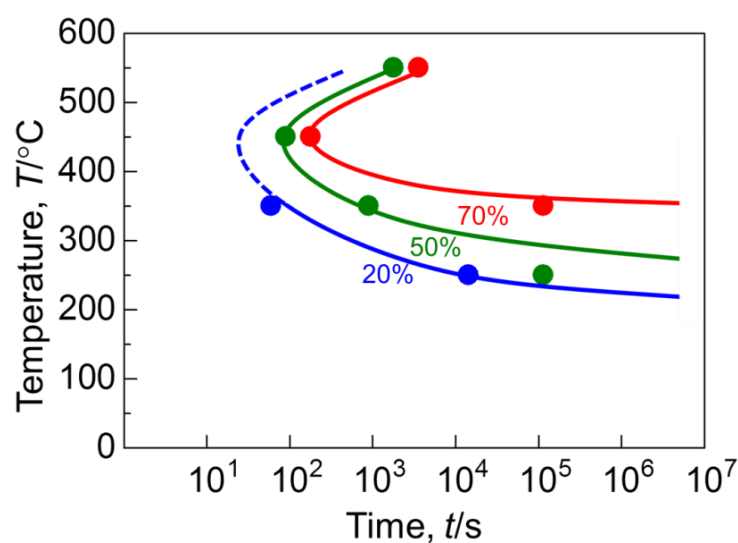
Fig. 4-1 は等温時効による硬さ変化を示す。硬さ測定には熱処理毎に生成される酸化被膜および表面起伏を十分除去して測定を行った。WQ 材の硬さは 263 Hv であり、二元系 Ti-35Nb の WQ 材 (約 190 Hv) と比べてかなり硬い。4FeA<sup>(2)</sup>および 10MoA は、いずれも二元系合金よりも Al 添加によって軟らかくなったが、35NbA では逆であった。どの二元系合金も  $\beta$  下限組成で焼入れ  $\omega$  相が多量に形成されるが、Ti-Nb 系は焼入れ  $\omega$  相による硬化量がそれほど大きくないため<sup>(3)</sup>、Al 添加によって  $\omega$  相の生成が抑制され軟化するよりも、Al の固溶強化による硬化の方が効いたためと考えられる。550 °C焼戻しは 15 min までほとんど硬化しないが、30 min 後に+101 Hv もの著しい硬化が見られた。その後 2 h で最大硬さ (456 Hv) に到達した後もまだ硬化が続いている。450 °C 焼戻しは 1 min までほとんど硬化しないが、3 min 後には+172 Hv もの著しい硬化が見られた。そ

の後 1 h で最大硬さ (491 Hv) に到達した後、緩やかに軟化した。350 °C では 30 s 後から硬化し、1 h で約 400 Hv となった。250 °C では 4 h 後から硬化し、16 h 後もまだ硬化が続いていた。硬化が開始するまでの期間は、各焼戻し温度の中で 350 °C が最も短いことがわかった。

この  $\alpha''$  変態挙動におよぼす温度と時間の関係を明らかにするため、焼入れ硬さ (約 263 Hv) を  $\alpha''$  変態率 0 % とし、最大硬さの約 491 Hv (450 °C-1 h 時効材) を変態率 100 % と仮定したときの TTT 線図を **Fig. 4-2** に示す。変態率 50-70 % では 450 °C 付近にノーズを持った。この焼戻し挙動より C 曲線に近い変態挙動を示したことは、この変態が熱活性化過程により進行すると考えられる。この合金の  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態は 4FeA<sup>(4)</sup> や 10MoA と異なるメカニズムを示したが同じ熱活性化過程で進行することがわかった。



**Fig. 4-1** Change in hardness of the quenched specimens aged in a salt bath at various temperatures.



**Fig. 4-2** TTT curve estimated from hardness change of Ti-35Nb-7Al alloy with aging in a salt bath.

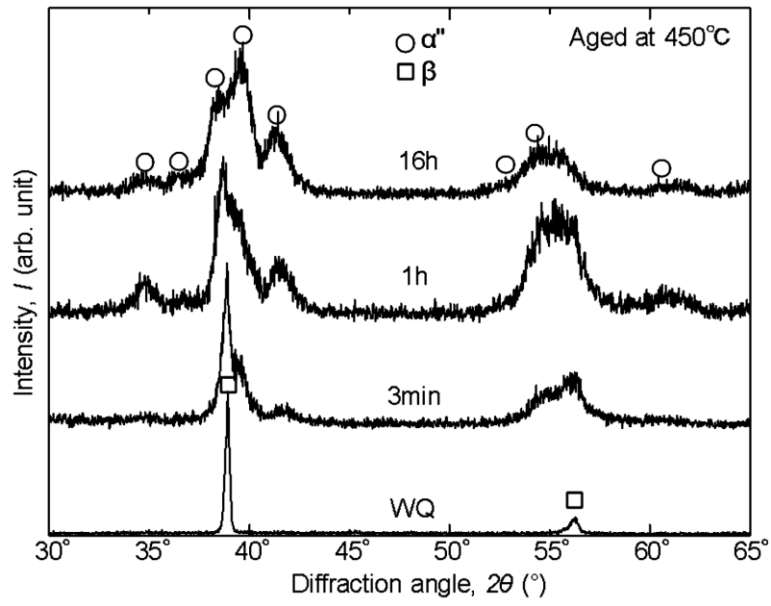
#### 4-3-2. Ti-35Nb-7Al 合金の焼戻しに伴う構造変化と微細組織

450 °C 時効に伴う構造変化を調査するため、XRD 測定を行った結果を **Fig. 4-3** に示す。WQ 材では  $\beta$  のピークのみ確認されたが、3 min 後にはブロードなプロファイルに変化し、時効とともに  $\beta$  のピーク強度が減少した。WQ 材における  $\beta$  相の格子定数は  $a=0.327\text{nm}$  であった。一方、450 °C -1 h 時効材の  $\alpha'$  相の格子定数は  $a=0.305\text{ nm}$ ,  $b=0.492\text{ nm}$ ,  $c=0.468\text{ nm}$  で、斜方晶の度合いを表す軸比  $b/a$  は 1.61 であった。4FeA (450 °C-1 h 時効材  $b/a=1.71$ )<sup>(4)</sup>, および 10MoA (450 °C-1 h 時効材  $b/a=1.65$ ) の軸比と比較すると、35NbA の 450 °C-1 h 時効材はまだ  $\beta$  相の構造に近い軸比を持つことがわかった。

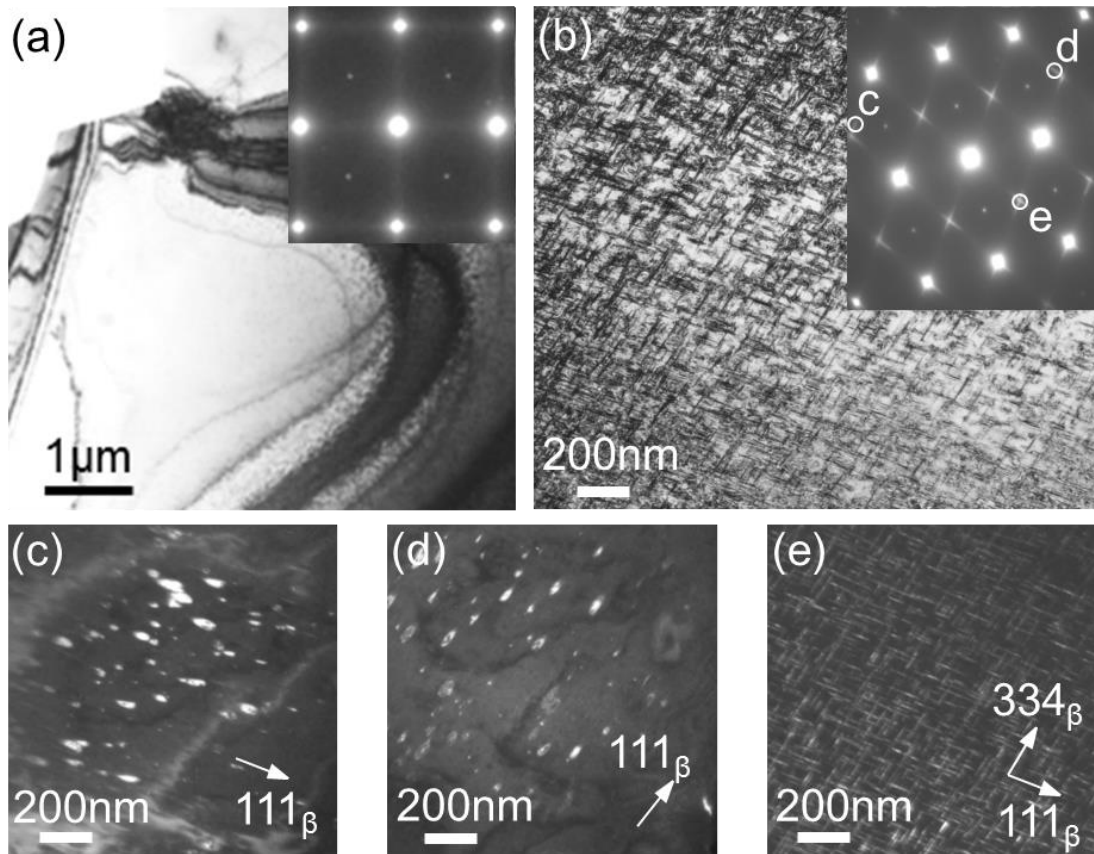
**Fig. 4-4** に急激な硬化が見られた 450 °C-3 min 時効材の TEM 観察結果を示す。ごく短時間時効のため、部分的に  $\beta$  組織の箇所(a)と微細な  $\alpha'$  に変態している箇所(b)が観察された。 $\beta$  組織は長距離にわたって結晶格子が連続しているため容易にベンドコンタが観察されるが、非常に微細な  $\alpha'$  が形成されるとベンドコンタが観察できない特徴がある<sup>(4)</sup>。(b)は $[110]_{\beta}$  から観察した針状  $\alpha'$  組織と SAD を示す。SAD には $\langle 112 \rangle^*$ の 1/2 を中心に明瞭なストリークが観察された。このストリークの延長上で、 $\omega$  反射位置に相当する $\langle 222 \rangle^*$ の 2/3 (c と d) の位置で取得した DF (Dark field) 像 (c, d) では、 $\langle 111 \rangle_{\beta}$  方向に伸長した回転楕円体の  $\omega$  粒子が観察された。 $\omega$  粒子のサイズは長軸で約 80 nm もあり、二元系 Ti-Nb<sup>(5)</sup>と比較すると、成長が非常に速いと思われる。また SAD の"e"のスポットを用いた DF 像(e)でも長軸が 80 nm 程度の針状- $\alpha'$ が観察されたが、量的には針状- $\alpha'$ の方が圧倒的に多いため、硬化の原因は針状- $\alpha'$ によるものと考えられる。針状- $\alpha'$ の長軸伸び方向は  $\beta$  指数で $\langle 334 \rangle_{\beta}$ と $\langle 111 \rangle_{\beta}$ であり、450 °C-1 h 時効材でもほとんど変わらない組織であった。

450 °C-3 min 時効材の針状- $\alpha'$ について STEM-EDS 分析を行った結果を **Fig. 4-5** に示す。Ti と Al については、ほとんど組成分配は確認できなかったが、Nb は  $\alpha'$ 粒子内で明らかに希薄になっており、原子拡散が生じていることがわかった。

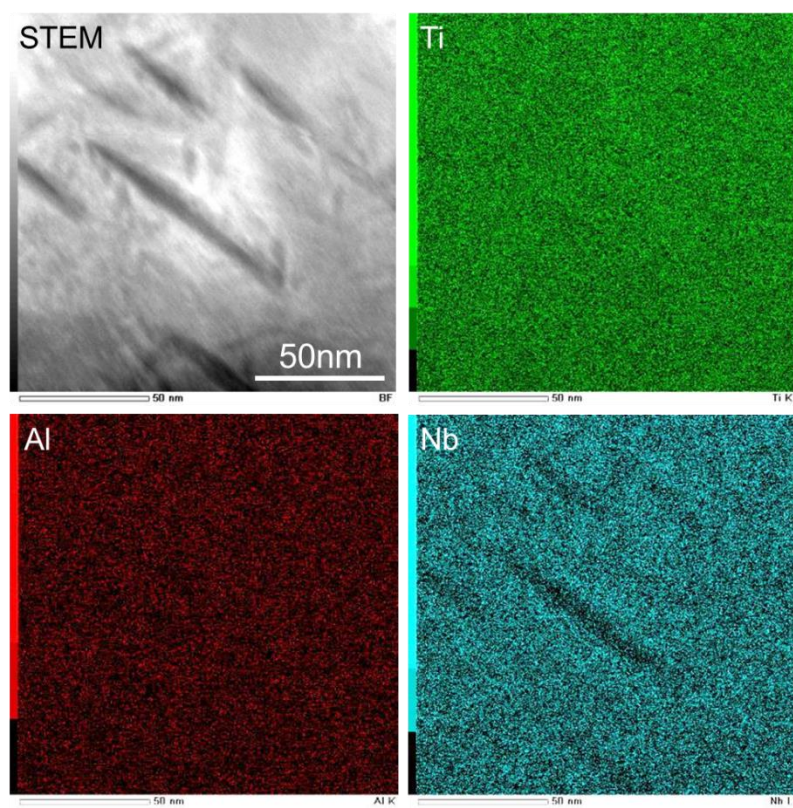
550 °C-30 min 時効材の TEM 組織を **Fig. 4-6** に示す。この TEM 組織は $[110]_{\beta}$ 面の $\langle 112 \rangle^*$ 方向の 1/2 から観察した DF 像である。約 430 nm の針状- $\alpha$ が観察され、550 °C以上では  $\alpha$  相を示すことが分かった。



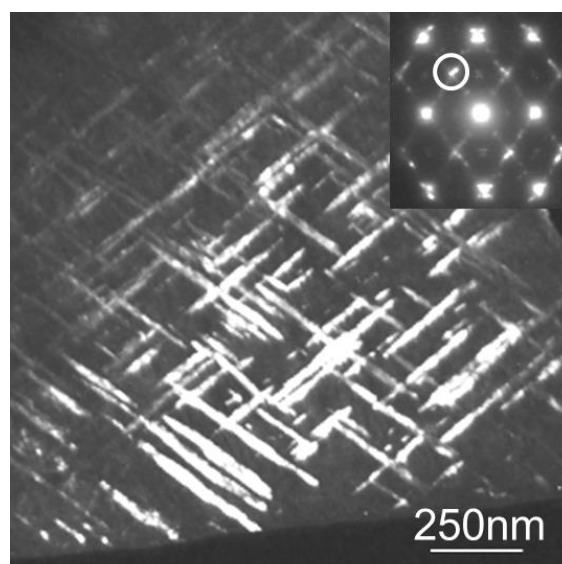
**Fig. 4-3** XRD profile evolution of the specimen aged at 450°C for various times.



**Fig. 4-4** TEM micrographs of the specimen aged at 450°C for 3min. (a) BF (bright field) image of non-transformed area showing  $\beta$ -phase, (b) acicular  $\alpha''$  particles and SAD pattern. (c), (d) and (e) are DF (dark field) images obtained from the spots of “c”, “d” and “e” in the SAD of (b), respectively.



**Fig. 4-5** STEM image and EDS element maps of the specimen aged at 450°C for 3min.



**Fig. 4-6** TEM micrograph of the specimens aged at 550°C for 30min. DF images obtained from the marked spot in the SAD.

#### 4-4. 考察

焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態機構については未だ不明なままであるが、次のように考えることができる。特異現象が発現する合金の  $Mo_{\text{effeq}}$  はいずれも  $3 Mo_{\text{effeq}}$  程度で、本来ならば焼入れで  $\alpha'$  マルテンサイトが形成される組成である。したがって、化学自由エネルギー的には十分  $\alpha$  相への変態駆動力は存在するが、なんらかの原因（過剰凍結空孔<sup>(4)</sup>の存在やマルテンサイト変態に必要なせん断応力が高いなど）により  $\beta$  相が安定化されている。しかしこれを  $450^\circ\text{C}$  付近まで昇温すると、格子振動が激しくなり、 $\beta$  格子の軟化および原子拡散が活性化されるようになる。 $4\text{FeA}^{(1, 4)}$  や  $10\text{MoA}$  では、硬化までの潜伏期間がほとんどなく、組成分配の認められない  $\alpha''$  が形成されたことから、 $\beta$  格子の軟化によるせん断応力の低下が、マルテンサイトのな変態を引き起こしたものと考えられる。ただし、WQ 材で通常見られるようなミクロンサイズのマルテンサイトではなく、ナノサイズの  $\alpha''$  が形成されたことは、昇温に伴う凍結空孔の拡散挙動が変態に関与しているのかもしれない。一方、 $35\text{NbA}$  ではせん断応力の低下が足らず、原子拡散の方が優勢となったため、核形成・成長機構によりある一定の潜伏期間を経た後、 $\alpha''$  が形成されたと考えられる。

#### 4-5. 結言

本章は Ti-35Nb-7Al 合金を用いて、焼戻しにおける時効挙動および微細組織、機械的性質について調査をした結果、以下のことが明らかになった。

- 1)  $35\text{NbA}$  の WQ 材は二元系 Ti-Nb 合金より硬い。
- 2) 時効硬化曲線において、 $550^\circ\text{C}$  では 30 min の潜伏期間後、著しい硬化が生じた。 $450^\circ\text{C}$  では 3 min の潜伏期間後、著しい硬化が生じた。
- 3) 焼戻し硬さから見積もった変態挙動は TTT 線図上で C 曲線を示すことから熱活性型の変態を有する。
- 4)  $450^\circ\text{C}$ -1 h 時効材の XRD 測定において、斜方晶の度合いを表す軸比  $b/a$  は 1.61 を示すことから、 $4\text{FeA}$  や  $10\text{MoA}$  と比較して、 $\alpha'' \rightarrow \alpha$  変態が生じるまでの時間が比較的に遅いことがわかった。
- 5)  $450^\circ\text{C}$ -3 min 時効材では微細な針状- $\alpha''$  と  $\omega$  粒子が観察された。STEM-EDS 分析より針状  $\alpha''$  内部では Nb が希薄になっており、拡散を伴った変態であることがわかった。

## 参考文献

- (1) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.449-455.
- (2) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.332-337.
- (3) L. N. Guseva and L. K. Dolinskaya: Titan Titan Alloys, **2** (1982), pp. 1559-1565.
- (4) Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals, **77** (2013), pp.368-374.
- (5) D. L. Moffat and D. C. Larbalestier: Met. Trans. A, **19A** (1988), pp.1687-1694.



## 第 5 章 Ti-4Fe-7Al 合金の時効挙動と微細組織に及ぼす熱処理の影響

### 5-1. 諸言

Ti-4Fe-7Al 合金 (4FeA) は高温  $\beta$  域からの焼入れで  $\beta$  相が 100 % 残留する  $\beta$  型合金である。この合金を焼戻すと  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態によって第 1 章で示した異常な形状変化<sup>(1,2)</sup> (Fig. 1-1, Fig. 1-2) が現れる。この  $\alpha''$  の組織は通常の焼入れと焼戻しでそのサイズが大きく異なる。前者はミクロンオーダーの針状組織 ( $\alpha''$ ) であるため、光顕で十分に観察できるが、後者はナノオーダーの微細な針状組織であるため、TEM でしか観察できない。また結晶子が微細であるため、XRD でのピークが著しくブロードになり、結晶構造の解析を困難にする。さらに STEM-EDS 分析の結果、焼戻しで形成される  $\alpha''$  には組成分配がほとんど認められず、無拡散に近い状態での変態であることが明らかである<sup>(1)</sup>。それにもかかわらず、4FeA の焼戻しによる硬さの増加量から見積もった TTT 線図は、C 型の  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態曲線を呈することから、熱活性化過程による変態と考えられる<sup>(2)</sup>。もし、この合金の  $M_s$  点が C 曲線のように時間依存性を示すのであれば、溶体化処理から直接 450 °C 付近に焼入れ保持しても  $\alpha''$  は形成されると思われる。本章は 4FeA 合金を真空中で溶体化処理を行い、高温の塩浴に直接焼入れ保持した際の変態挙動および組織形態について調査した。

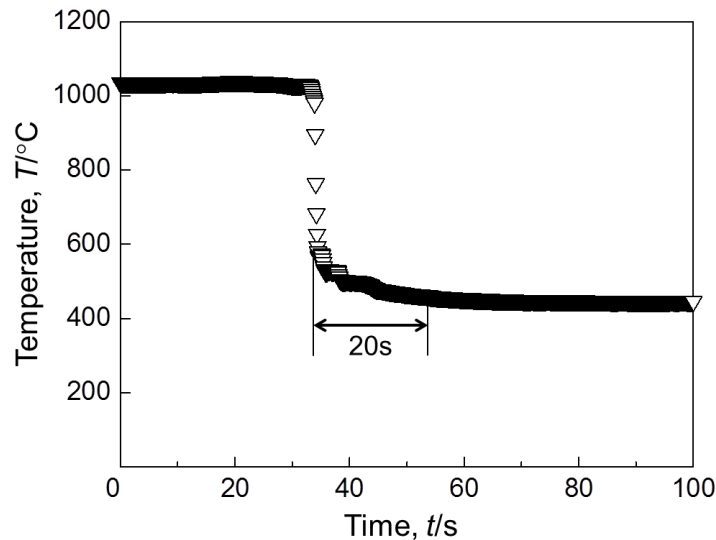
### 5-2. 実験方法

実験に用いた 4FeA 合金は第 2 章と同じ化学組成の合金を用いた。溶体化処理は全て真空中 1050 °C-30 min で行い、氷水中への水冷 (WQ) または  $T=200\sim 550$  °C に設定された塩浴中に焼入れ (SQ) を行った。SQ 材は所定の時間 (t) 経過後、塩浴から取り出し水冷した ( $T$  °C-SQ(t)材)。硬さ試験や XRD 測定、TEM 観察は第 2 章と同じ方法を用いた。TEM 試料の作製や走査型 TEM (STEM) を用いた EDS (エネルギー分散型分光) 分析は、第 3 章と同じ方法を用いた。

### 5-3. 実験結果

1050 °C から直接 450 °C の塩浴に焼入れした際の試料の温度変化を Fig. 5-1 に示す。測定は 0.3 mm $\phi$  の K 熱電対を純 Ti 円板 (10 mm $\phi$ ×1 mm $t$ ) 表面に溶接し、真空炉内で 30 min 加熱後、炉内に Ar ガスを導入し大気圧に戻ると同時に塩浴中に焼入れを行った。試料が 450 °C になるまでに約 20 s を要していることから、確実に 450 °C となる 30 s を塩浴焼入れ保持の最短時間とした。なお、

200 °Cおよび 550 °Cの塩浴焼入れ保持についても同様な実験を行い、いずれも 20 s 以内に温度が一定となることを確認した。



**Fig. 5-1** Temperature change of the specimen during the solution treatment at 1050°C and the quenching into a salt bath of 450°C.

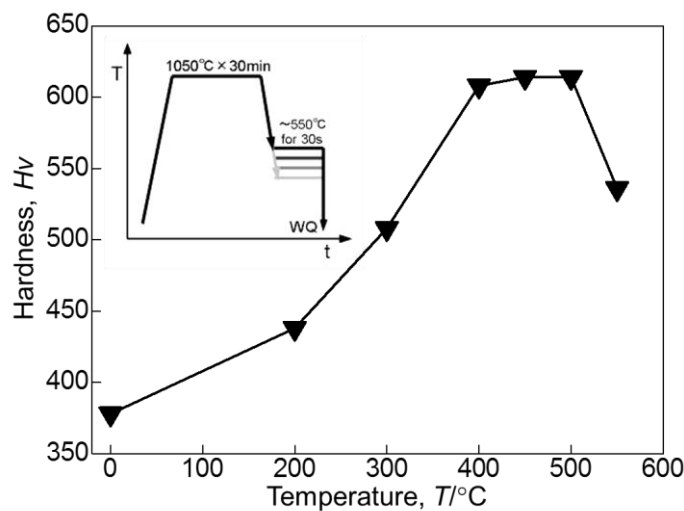
**Fig. 5-2** は 1050°C-30 min の溶体化処理後、直接 200~550 °Cの塩浴に投入し、30 s 保持後水冷 (SQ(30 s)材) した試料の硬さを示す。比較として WQ 材の硬さもプロットした。WQ 材では  $\beta$  相がほとんど残留するため 380 Hv であったが、塩浴温度の上昇に伴い硬さは増加し、400~500 °C において、ほぼ一定の 610 Hv を示した。この硬さは 450 °C-30 s 焼戻し材<sup>(2)</sup>の値 (600 Hv) とほぼ一致した。しかし、塩浴温度が 550 °Cになると著しい軟化を示した。

**Fig. 5-3** は 450°C-SQ 材の保持時間に伴う硬さ (▼) の変化と、WQ 材を 450 °Cで焼戻したときの硬さ<sup>(8)</sup> (Δ) を示す。SQ 材は 5 枚の試料を同時に 1050 °Cから 450 °Cの塩浴に焼入れし、30 s, 1.5 min, 5 min, 10 min, 1 h 後に一枚ずつ取り出し水冷した。450 °Cで焼戻しを行った試料では肉眼で認識できるほどの激しい表面起伏<sup>(1)</sup>が生じたが、450 °C-SQ 材はいずれの試料も表面起伏は観察されなかった。硬さは 1.5 min 保持材で最大値を示したが、1 h 保持材でもほとんど変化しなかった。

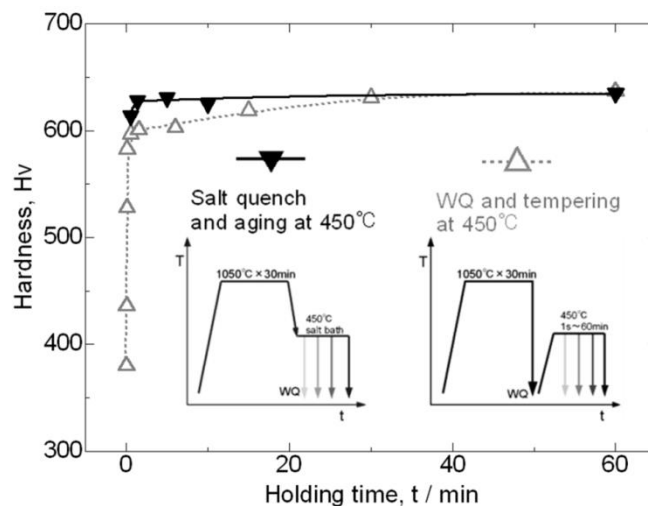
**Fig. 5-4(a)**は 450 °C-SQ(30 s)の光顕組織を示す。電解研磨および化学腐食 (フッ酸：硝酸：水 = 1:1:3~10) を行ったが  $\beta$  結晶粒界しか観察できなかった。しかし、**(b)**に示すように SEM 観察において、試料を 70 °傾斜して観察すると全面に針状組織が観察された。

**Fig. 5-5** は代表的な T°C-SQ(t)材の XRD 結果を示す。塩浴温度が低い 250 °C-SQ(30 s)は、大部分が  $\beta$  相から構成されるが、わずかに  $\alpha$  のピークも認められた。一方、非常に硬化した 450 °C-SQ(30 s)では、パターンがブロードではあるが  $\alpha$  相から構成されていることがわかった。450 °C-SQ(1 h)

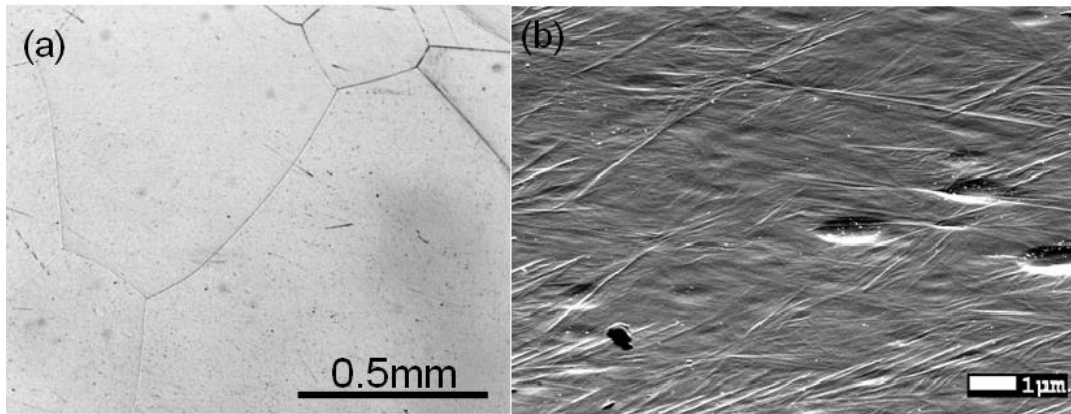
でも構成相は変わらないが、Table 5-1 に示すように  $\alpha''$  の格子定数には変化が認められた。特に斜方晶の度合いを表す軸比  $b/a$  は、30 s 保持材で 1.67, 1 h 保持材では 1.71 であったことから、焼戻しの場合<sup>(2)</sup>と同様に、時間とともに hcp の値 (1.73) に近づくことがわかった。一方、550 °C-SQ(30 s)では図には示さないが、ほぼ  $\alpha$  相 (hcp) のパターンを示し、わずかに  $\beta$  相のピークも認められた。しかし 550°C-SQ(1 h)まで保持すると、 $\beta$  相のピークは消滅し、代わって TiFe のピークが出現した。Fig. 5-6 は軟化を示した 550 °C-SQ 材の TEM 観察結果を示す。(a)は 30 s 保持材で、針状  $\alpha+\beta$  組織であった。(b)は 1 h 保持材で、 $\alpha$  相が太く成長しており、 $\alpha$  相の周りには 50 nm 程度の粒子が多数観察された。



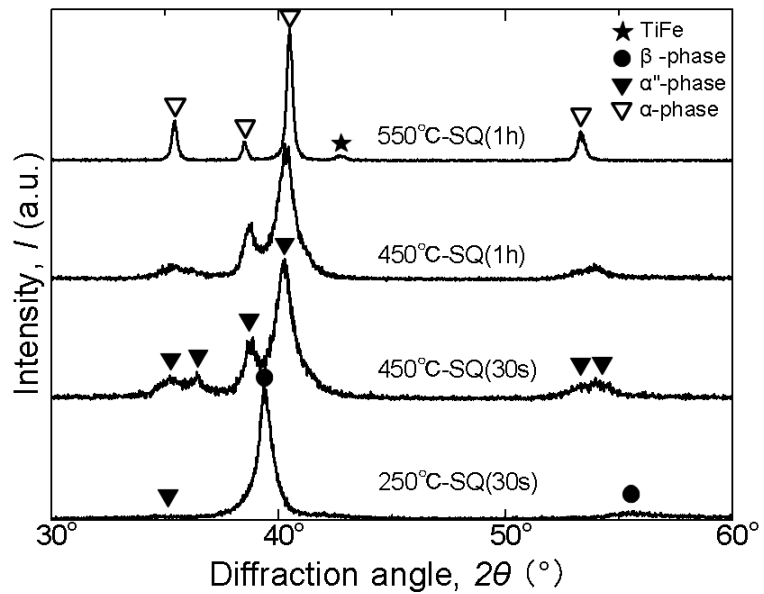
**Fig. 5-2** Hardness of the specimens which were quenched into a salt bath at various temperatures and held for 30s (T°C -SQ(30s)).



**Fig. 5-3** Hardness evolution with the holding time of the specimen which was directly quenched from 1050°C to the salt bath of 450°C (▼) prior to the final water quenching. Symbols of (Δ)<sup>(2)</sup> show hardness evolution with isothermal aging at 450°C after water quenching from 1050°C.



**Fig. 5-4** (a) Optical micrograph of 450°C -SQ(30s). (b) SEM image obtained by sample tilting of 70°.



**Fig. 5-5** XRD profiles of specimens after various treatments T °C-SQ(t).

**Table 5-1** The lattice parameters of  $\alpha''$ -structure in the specimens which were quenched into a salt bath of 450°C after solution treatment and held for 30s or 1h prior to the final water quenching.

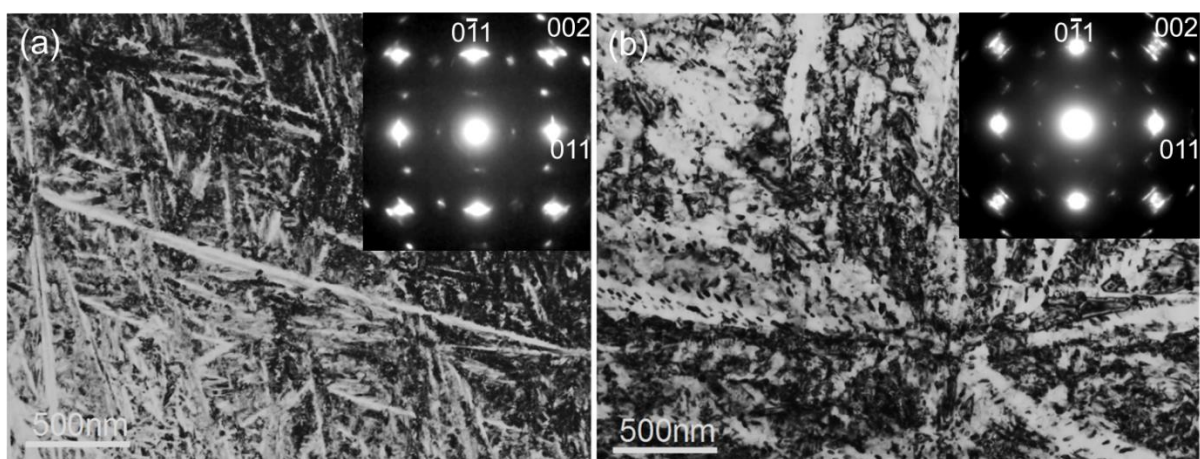
| specimen       | lattice parameters |         |         |       |
|----------------|--------------------|---------|---------|-------|
|                | $a$ /nm            | $b$ /nm | $c$ /nm | $b/a$ |
| 450°C-SQ(30 s) | 0.298              | 0.496   | 0.464   | 1.67  |
| 450°C-SQ(1 h)  | 0.296              | 0.505   | 0.462   | 1.71  |

Fig. 5-6(a)の粒子について STEM-EDS 分析を行った結果を Fig. 5-7 に示す. Al の組成マップから濃度変化が見られなかったが, Ti や Fe の組成マップでは粒子内に Ti が濃化され, 粒子外に Fe が濃化されていることがわかった. また Fig. 7-6(b)の SAD パターンにおいて $\langle 002 \rangle_{\beta}^*$ の 1/2 付近に規則反射が認められること, および XRD の結果から TEM 組織で観察されたこの粒子は TiFe であると予想される.

この粒子を確認するため, STEM-EDS 分析を行った結果を Fig. 5-8 に示す. Ti や Al の組成マップから濃度変化が見られなかったが, Fe の組成マップから, 粒子内に Fe が濃化していることからこの粒子は TiFe であることがわかった. 恐らく 30 s 保持材では  $\alpha$  相に沿って  $\beta$  相が存在しており, 保持時間の増加に伴って  $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$  に分離したものと考えられる. 以上の結果より, 550 °C 保持では原子拡散によって  $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$  変態が進行することが明らかとなった.

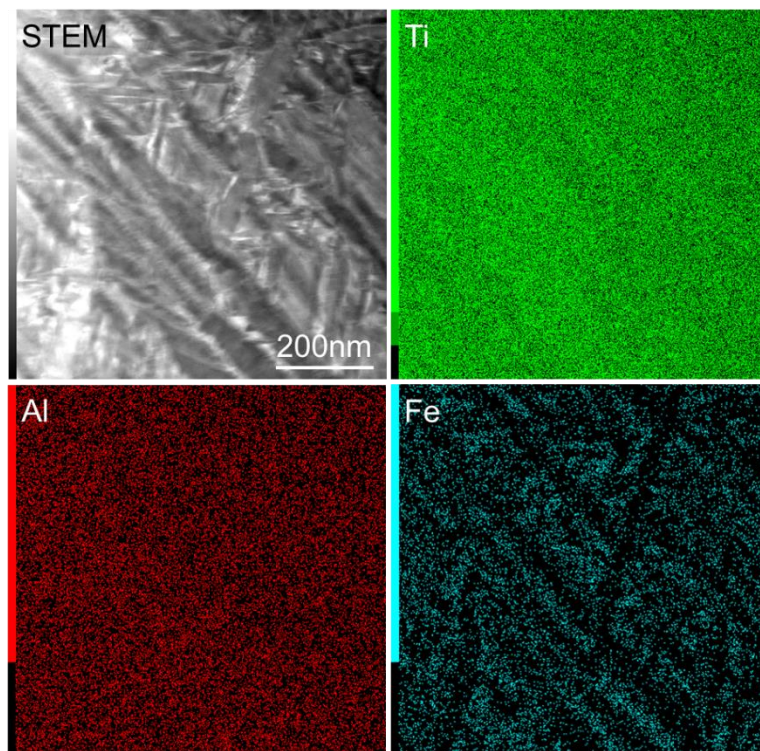
Fig. 5-9 は非常に硬化した 450 °C-SQ(30 s)材の TEM 観察結果を示す. 一見すると  $\beta$  単相組織(a)であり, なぜ 610 Hv もの硬さがあるのか理解できなかったが, 回折条件をわずかに変えると, (b)に示すような微細な針状組織が存在していることがわかった. (c)は(b)の針状組織から得られた SAD 像で $(100)_{\beta}$ パターンを示す.  $\langle 011 \rangle_{\beta}^*$ の 1/2 に  $\alpha''$ の反射が認められる. (d)は SAD 像の○で囲った  $\alpha''$ 反射による DF 像で, 微細な針状  $\alpha''$ が観察された.  $\alpha''$ は複数のバリエントを伴って形成されており, サイズは非常に小さいが, 通常の焼入れマルテンサイトとよく似た形態を有している. このことから複数の  $\alpha''$ バリエントが  $\beta \rightarrow \alpha''$ に伴う変態ひずみを解消するため, 焼戻し材のような激しい表面起伏<sup>(1)</sup>が生じないと推察される. また針状組織が非常に微細であることから, 610 Hv もの硬さを引き出していると考えられる.

以上の結果より溶体化後, 450 °Cの塩浴に焼入れ保持しても, 焼戻し材と同様に  $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態が生じて著しく硬化する. またサイズは微細であるが複数の  $\alpha''$ バリエントを伴った一般的な焼入れマルテンサイト組織を有することがわかった.

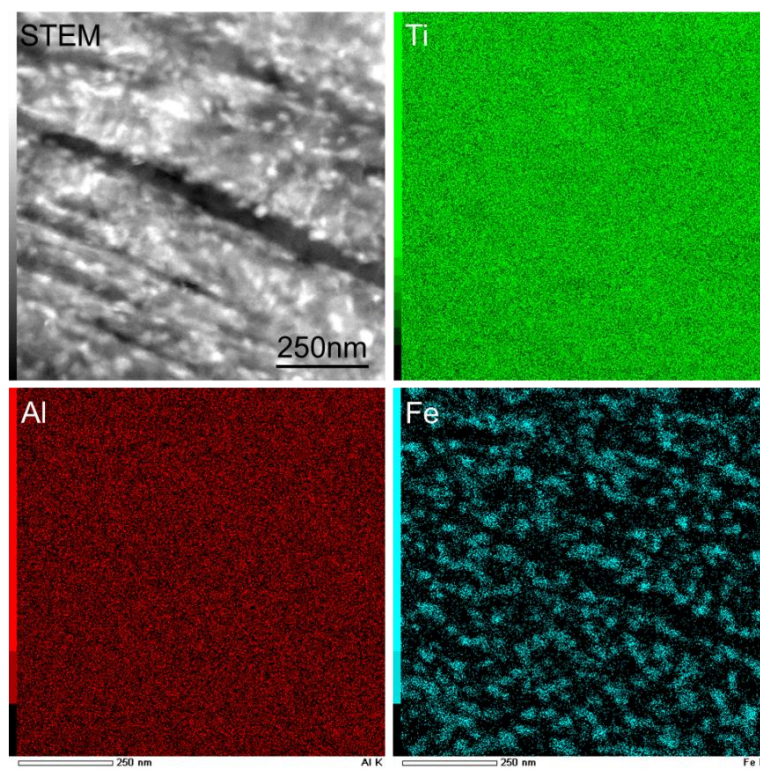


**Fig. 5-6** TEM micrographs and SAD patterns of (a) 550°C -SQ(30s) and (b) 550°C -SQ(1h). Beams //  $[100]_{\beta}$ . Coarse acicular products are  $\alpha$ -phase. Small granular particles, TiFe precipitates, are visible beside the  $\alpha$ -phases in (b).

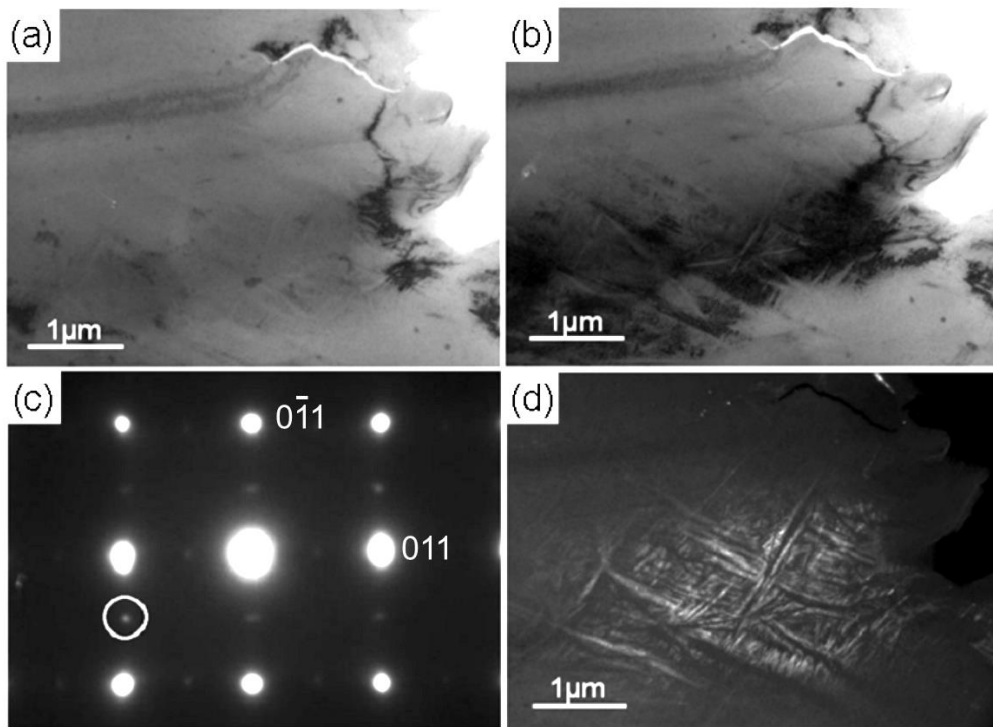




**Fig. 5-7** STEM image and EDS element maps of 550°C -SQ (30s).



**Fig. 5-8** STEM image and EDS element maps of 550°C-SQ (1h).



**Fig. 5-9** TEM micrographs of 450°C -SQ(30s). The TEM foil was prepared by an electropolishing. (a) and (b) are BF images at the same area, but each diffraction condition is different a little. (c) SAD pattern obtained from the dark area in (b). (d) DF image obtained by using the encircled spot in (c).

#### 5-4. 考察

##### 5-4-1. 焼戻しに伴う $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態機構

4FeA 合金は  $\beta$  下限組成である Ti-4Fe に Al が 7% も添加されており、本来、 $M_s$  は室温以上にあると思われるが、等温マルテンサイトのように時間依存性<sup>(2)</sup>を示すため、冷却速度の速い水冷ではマルテンサイト変態が生じず、高温の  $\beta$  相が残留する。その後の焼戻しに伴う特異現象は、過剰凍結空孔が深く関与しており、空孔には  $\beta$  安定化の働きがあると著者は考えている。つまり水冷で残留した  $\beta$  相には多量の空孔が凍結されているが、450 °C で焼戻しを行うと熱活性により空孔が拡散し、平衡濃度まで低下しようとする。試料表面や結晶粒界では空孔が消滅しやすいが、粒内では空孔が消滅しにくく、空孔濃度に濃淡（ゆらぎ）が形成される。粒内の空孔濃度が低下した微小領域では  $\beta$  相の自由エネルギーは上昇し、 $\alpha''$  の核生成・成長が生じる。しかし核生成サイトが非常に多く、空孔濃度の高いウォールによっても成長が阻まれるため、結果として微細な  $\alpha''$  となる。つまり特異現象の時間依存性は、過剰な空孔が拡散して低い空孔濃度領域が形成されるまでの時間に起因すると考えられる。このシナリオによれば、室温でも空孔が消滅すれば  $\beta \rightarrow \alpha''$

変態が進行すると考えられる。しかし、今のところそのような事実は見つかっていない。これは 4FeA 合金の拡散係数が非常に低いため、室温では空孔が移動できないためと考えられる<sup>(2)</sup>。ただし、350 °C以上の高温だと、原子拡散を伴った  $\beta \rightarrow \alpha$  変態が起こる可能性も十分にある。どちらが作動するかは、マルテンサイト変態に必要な応力  $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha}$  と原子拡散の駆動力の競合による。高温における応力  $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha}$  が低い合金 (4FeA や 10MoA) では  $\beta \rightarrow \alpha$  変態が作動できるが、 $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha}$  が高い合金 (35NbA) では、原子拡散を伴った  $\beta \rightarrow \alpha$  変態が生じると考えられる。いずれの変態が作動しても、形成されるバリエーションに偏りがあれば、試料表面の凹凸や、U 字曲げ材の形状変化が発現することには変わりない。また焼戻しでは特定の  $\alpha'$  バリエーションが優先的に形成されるのに対し、本研究で行った溶体化後、高温保持して水冷すると複数の  $\alpha'$  バリエーションが形成される。この違いについては、恐らく前者は水冷による焼入れひずみが  $\beta$  相に導入されており、これが焼戻しにおける  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態で特定のバリエーション選択を引き起こしていると考えられる。

#### 5-4-2. TEM 試料作製条件による構造変化

Fig. 5-9 に示した 4FeA の 450 °C-SQ (30 s) の SAD パターンにおいて、あまりにも不自然な整合された SAD パターンが観察された。これは BF 像で様々な方向に針状組織が成長しているにも関わらず、SAD パターンがきれいに整合されている。

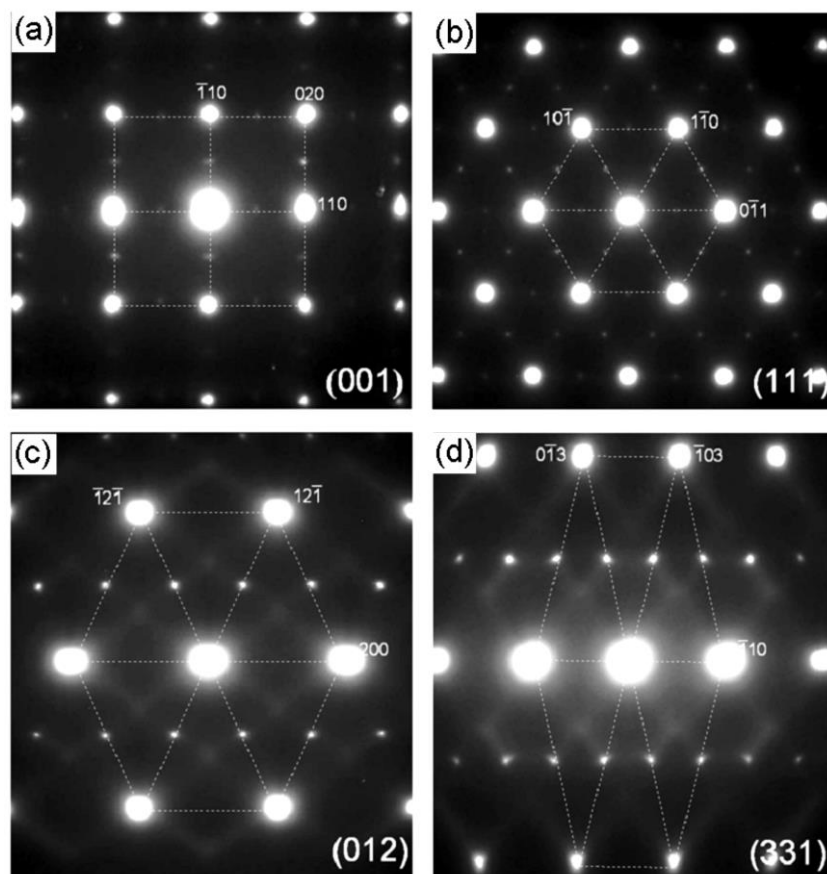
**Fig. 5-10** は 450 °C-SQ (30 s) の様々な方位から SAD を撮影した結果を示す。(a)~(e) の基本反射はいずれも  $\beta$  相として指数付けでき、点線は  $\beta$  相のパターンを示している。 $\alpha'$  は  $\beta$  基本反射の 1/2 に出現しており、 $\beta$  相と整合であることが分かる。この結果から  $\beta$  と  $\alpha'$  の格子定数には  $a_{\alpha'} = a_{\beta}$ ,  $b_{\alpha'} = \sqrt{2}a_{\beta}$ ,  $c_{\alpha'} = \sqrt{2}a_{\beta}$  の関係が成り立ち、 $b_{\alpha'}/a_{\alpha'} = 1.41$  になるはずである。しかし、これは Table 5-1 で示した XRD の結果 ( $b/a = 1.67$ ) とは明らかに矛盾する。

**Fig. 5-11** は Fig. 5-9 と Fig. 5-10 と同一の TEM 試料であるが、室温で 1 年間経過前後の TEM 観察結果を示す。(a) は電解研磨直後の組織であり、 $[011]_{\beta}$  から観察を行った。 $\langle 211 \rangle_{\beta}^*$  の 1/2 に  $\alpha'$  の反射が認められ  $\alpha'$  は  $\beta$  相と整合な関係にある。(b) はその 1 年後に観察した結果を示す。組織的な変化はあまり見られなかったが、SAD においては明らかに変化しており、 $\beta$  の基本反射周り、および  $\langle 211 \rangle_{\beta}^*$  の 1/2 付近に多くの反射が現れている。この SAD パターンは XRD の結果とほぼ一致する。したがって、電解研磨直後(a)の結果が異常であると考えられる。

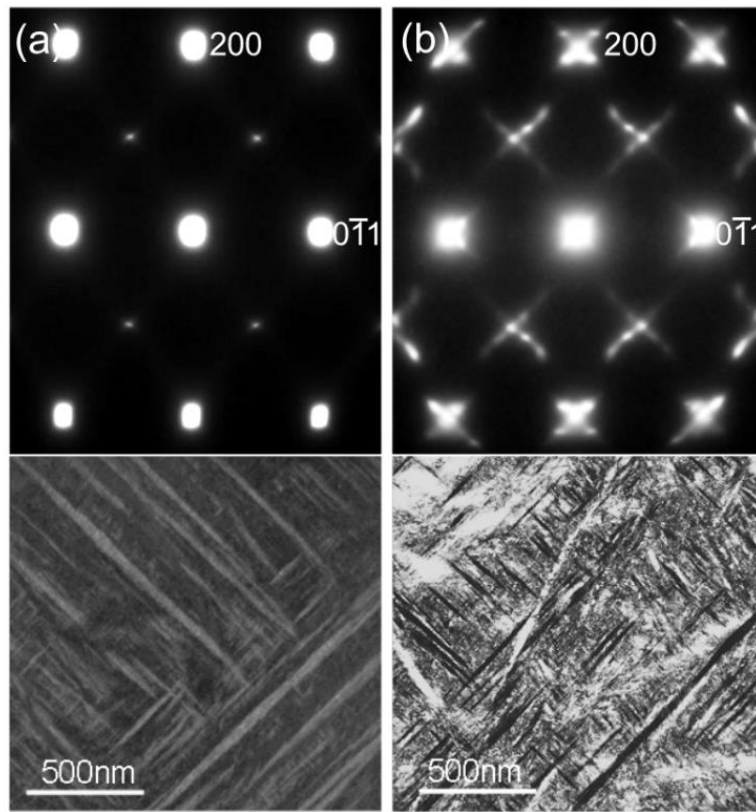
TEM 試料作製における電解研磨の影響を調査するため、450 °C-SQ(30 s)材から FIB を用いて TEM 試料をサンプリングし、SAD 観察した結果を **Fig. 5-12** に示す。(a)と(b)は $[011]_{\beta}$ および $[111]_{\beta}$ で、それぞれ Fig. 5-11(a)と Fig. 5-10(b)に対応する。(c)は(a)の SAD 像の○で囲った  $\alpha'$  反射による DF 像で、微細な針状  $\alpha'$  が観察された。組織的には電解研磨試料と同じ針状組織であったが、SAD は電解研磨直後のパターン (Fig. 5-11(a)) とは異なり、むしろ電解研磨後 1 年経過したパターン (Fig. 5-11(b)) に近いものであった。したがって、FIB による TEM 試料の方が XRD と矛盾しない結果が得られることがわかった。



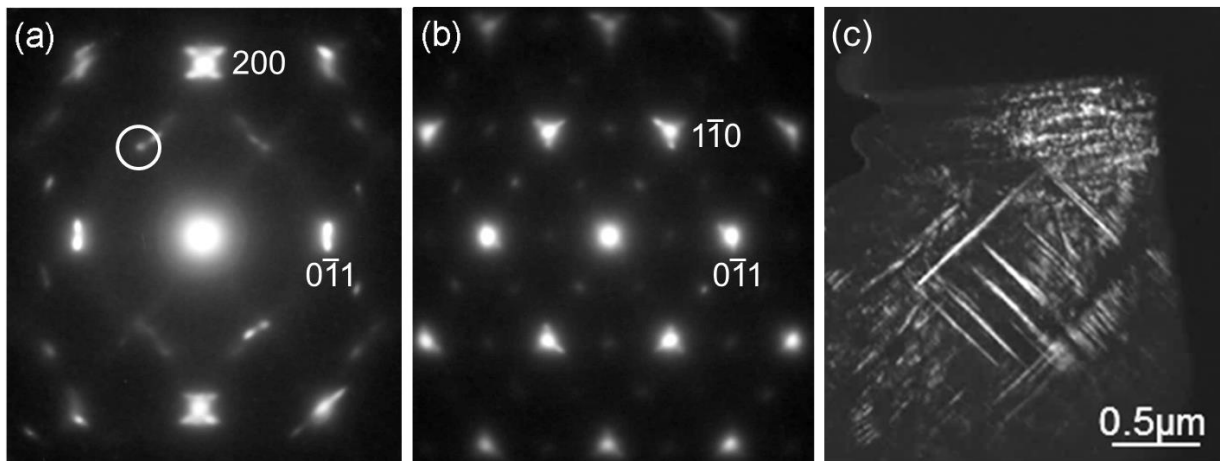
電解研磨によるアーティファクトは古くから報告<sup>(3-6)</sup>されており、薄膜自発変態や水素の影響が懸念されている。特に電解研磨は約-40 °Cの低温で行われるため、 $\beta$ 相を安定化させる水素が吸収され、 $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態が生じやすいと考えられる。第2章で述べた電解研磨により作製した 10MoA の TEM 試料でも、 $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態が生じている。その合金の WQ 材では光顕観察では焼入れマルテンサイトが観察されるものの、TEM 観察ではなかなかそれを確認できなかった。唯一、粒界近傍に焼入れマルテンサイトの形態を有した針状生成物が確認されたが、その構造は bcc であり積層欠陥縞に似た多数の縞が生成物内外に存在するものであった。他にもバンド状の輪郭だけを残した組織も多く観察されたが、これらも多数の縞が存在するだけで、構造はやはり bcc であった。これらの現象を統一的に解釈すると、Fig. 5-10 および Fig. 5-11(a)の  $\beta$  と整合した  $\alpha''$  は、電解研磨中に水素が固溶し、 $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態の遷移段階にあると考えられる。この段階では  $b/a$  が  $\sqrt{2}$  に一致しているが、 $\alpha''$  特有の  $\langle 211 \rangle_{\beta}^*$  の 1/2 反射が観察されることから、 $(002)_{\alpha''}$  の shuffling は維持された状態といえる。さらに水素の固溶量が増加し、shuffling までも解消されると完全な bcc に変態するかもしれないが今後の課題としたい。



**Fig. 5-10** SAD patterns taken from various orientations of 450°C-SQ(30s). Dashed lines show fundamental pattern of  $\beta$ -phase. Smaller spots are of the  $\alpha''$ -phase showing the commensurate relation with the  $\beta$  lattice. TEM foil was prepared by an electropolishing.



**Fig. 5-11** SAD patterns and TEM micrographs of 450°C-SQ(30s). (a) Observation just after foil preparation by an electropolishing. (b) The same TEM foil after one year at room temperature. As compared with (a), the SAD pattern obviously turned into that of incommensurate relation between  $\beta$  and  $\alpha''$  lattice. Beam //  $[011]_{\beta}$ .



**Fig. 5-12** SAD patterns and TEM image of the TEM foil obtained from 450°C-SQ(30s) by FIB sampling technique. The  $\alpha''$ -structure led from the SAD patterns is consistent with XRD result. (a) Beam //  $[011]_{\beta}$ , (b) //  $[111]_{\beta}$ . (c) DF images obtained from the marked spot in the SAD.

## 5-5. 結言

本章は Ti-4Fe-7Al 合金を用いて、真空中で溶体化処理を行い、200～550 °Cの塩浴に直接焼入れ保持した際の変態挙動と組織形態について調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 塩浴焼入れ 30 s 保持材では温度の上昇とともに硬度は増加し、400～500 °Cで、焼戻し材の最大硬さと同程度の 610 Hv を示した。しかし 550 °Cでは拡散を伴った  $\beta \rightarrow \alpha$  変態により軟化した。
- 2) 硬化の原因は非常に微細な針状  $\alpha''$  の形成によるが、焼戻し材と異なり、複数の  $\alpha''$  バリエーションが形成されるため、変態ひずみが解消され表面起伏は生じない。
- 3) 微細な  $\alpha''$  を有する 450 °C-SQ(30 s)材を電解研磨で TEM 試料を作製すると、 $\beta$  相と整合した  $\alpha''$  に構造が変化する。しかし 1 年間経過した TEM 試料では不整合な  $\alpha''$  に構造が回復した。一方、FIB で作製すると正常な組織が得られることがわかった。電解研磨では水素の吸収により  $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態が生じやすいことを示唆した。

## 参考文献

- (1) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012) pp.449-455.
- (2) Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Met. Mater. **77**(2013) pp.368-374.
- (3) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967) pp.287-288.
- (4) M. J. Blackburn and J. C. Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968) pp.2461-2469.
- (5) R. A. Spurling, C. G. Rhodes and J. C. Williams: Met. Trans., **5** (1974) pp.2597-2600.
- (6) R. A. Spurling: Met. Trans. A, **6A** (1975) pp.1660-1661.

## 第 6 章 Ti-xNb-7Al 合金の時効硬化挙動と微細組織 に及ぼす Nb 添加の影響

### 6-1. 諸言

第 2 章で、Ti-35Nb-7Al (35NbA) は Ti-4Fe-7Al (4FeA) <sup>(1-3)</sup>と同様に焼戻しで特異現象が発現するが、両者においていくつかの相違点がある。例えば、450 °C 焼戻しにおいて、硬化が開始するまでの潜伏期間がある。U 字曲げ材の加熱では、形状回復 (SR) を示さず、曲げ方向にのみ形状が変化する (SA)。一方、4FeA は数秒で著しく硬化、U 字曲げ材の加熱では SR と SA が現れる。

本章は 7Al を固定した Ti-xNb-7Al を作製し、焼入れ組織と硬化が開始するまでの潜伏期間に及ぼす Nb の影響について調査した。

### 6-2. 実験方法

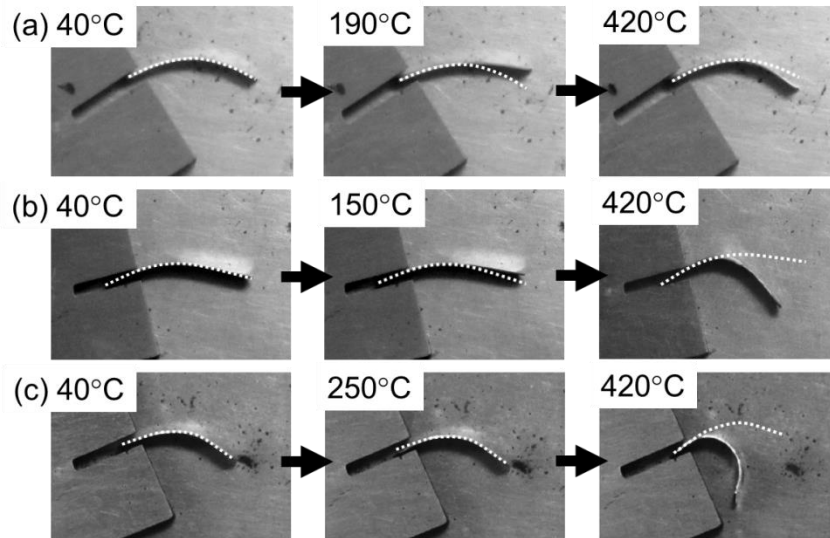
合成の作製には純度 99.9 %Ti, 99.99 %Nb および 99.99 %Al の原料を用い、Ti- (20, 23, 25, 28) Nb-7Al 合金 (20NbA, 23NbA, 25NbA, 28NbA) を作製した。溶解は非消耗型アーク溶解炉にて Ar 減圧雰囲気中で約 5 g のボタンインゴットを作製した。均質化のため 3 回反転させ、合計 4 回の溶解を行った。それぞれインゴットから約 1 mm 厚の板材を切り出し、真空中において、 $\beta$  域の 1050 °C-30 min の溶体化処理後、氷水中にて水冷を行った (WQ)。等温時効処理は各温度それぞれ 1 枚の試料 (10×10×2 mm<sup>3</sup>) を用いて、塩浴中にて行った。硬さ試験や XRD 測定、TEM 観察は第 2 章と同じ方法を用いた。TEM 試料の作製には第 3 章の電解研磨法を用いた。焼戻しに伴う形状変化の調査には、WQ 材を約 0.15 mm 厚の薄板に仕上げ、室温にて 5 mm $\phi$  の丸棒に巻き付け U 字曲げを行った。付与したひずみは試料表面において約 2.8~3 %であった。これをホットプレート (昇温速度は約 0.4 °C/s) 上で 420 °C まで昇温し、10 °C 毎に写真撮影を行った。

### 6-3. 実験結果

#### 6-3-1. U 字曲げ材の加熱における形状変化

Fig. 6-1 に U 字曲げ材をホットプレートで昇温した際の形状変化を示す。なお点線の曲線は昇温前の形状変化を示す。図には示さないが 20NbA は形状変化が全く見られなかった。(a)23NbA と(b)25NbA は SR と SA の 2way を示した。(c)28NbA は SR を示さず、SA のみの 1way を示した。

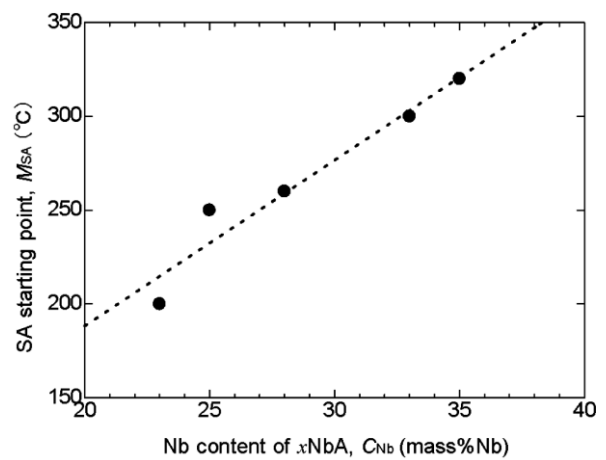
23NbA や 25NbA は 4FeA<sup>(2)</sup>や第 2 章で示した Ti-10Mo-7Al (10MoA) と同様な二段階の形状変化 (2-way) を示すことがわかった. SR 変化の挙動は 23NbA が最も大きく, SA 変化の挙動は第 2 章で示した 35NbA (Fig. 2-3(d)) が最も大きかった.



**Fig. 6-1** Shape evolution of U-shaped specimens with heating to 420°C. (a) 23NbA, (b) 25NbA, and (c) 28NbA. The dashed lines express the initial shapes of specimens at room temperature.

U 字曲げ材の加熱による SA の発現は  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態に起因することは明らかであるため, 各合金の SA 開始温度 ( $M_{SA}$ ) とし, Nb 組成 ( $C_{Nb}$ : mass%Nb) の関数としてプロットしたものを **Fig. 6-2** に示す.  $C_{Nb}$  はほぼ比例関係にあり, (1)の近似式で表される.

$$M_{SA} = 8.836 \times C_{Nb} + 11.53 \quad (1)$$



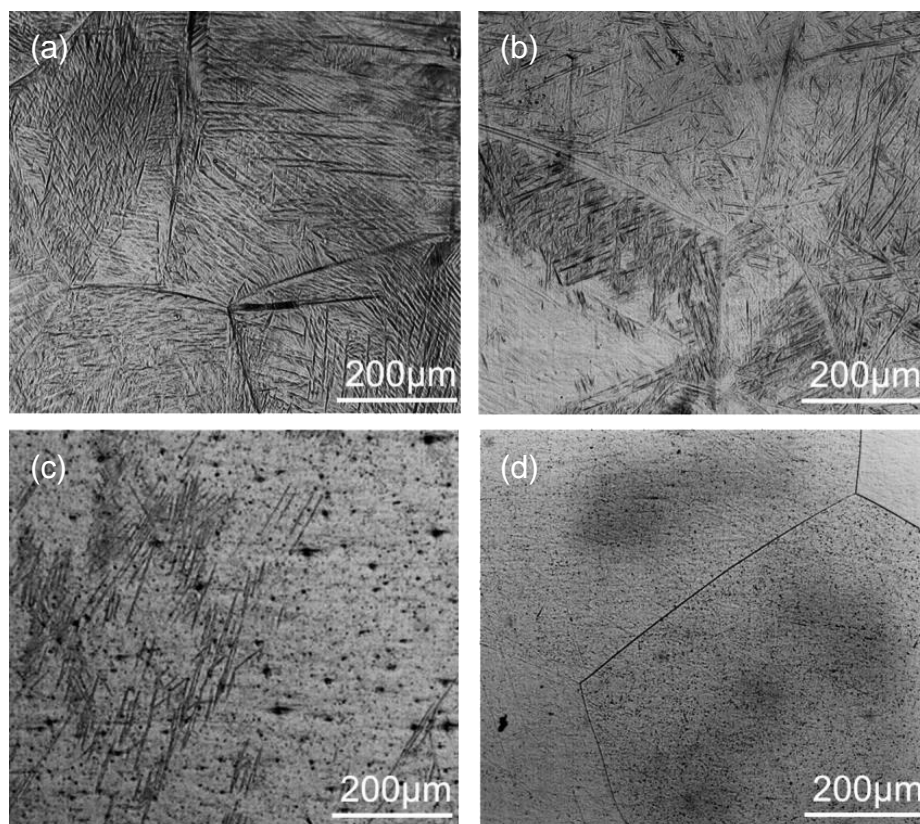
**Fig. 6-2** Pot of SA starting temperature ( $M_{SA}$ ) with heating of the bent xNbA specimens as a function of Nb content.

### 6-3-2. Ti-xNb-7Al 合金の焼入れ組織

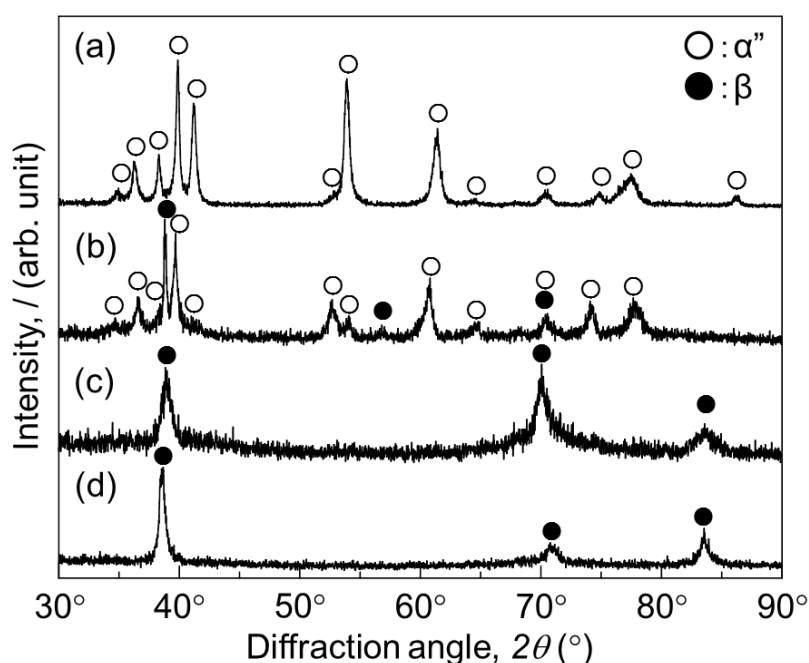
**Fig. 6-3** は各合金における WQ 材の光顕組織を示す. 20NbA は試料全体に針状組織が観察された. 23NbA と 25NbA は針状組織が減少し,  $\beta$  粒の割合が増加していることが分かった. 28NbA は  $\beta$  粒のみが観察された. 各合金の WQ 材の硬さは約 295 Hv であり, 二元系 Ti-Nb 系の WQ 材 (約 210~240 Hv<sup>(4)</sup>) より硬い. 一方, 4FeA<sup>(1)</sup> と 10MoA はいずれも二元系合金よりも Al 添加によって軟らかくなったが, xNbA では逆であった.

**Fig. 6-4** は各 WQ 材の XRD 結果を示す. 20NbA は  $\alpha''$  のピークのみ, 23NbA は  $\alpha''$  と  $\beta$  のピーク, 25NbA はわずかな  $\alpha''$  と  $\beta$  のピーク, 28NbA は  $\beta$  のピークのみが確認された. これらの結果より, 7Al を固定した場合, 28 %Nb で  $\beta$  相が安定化することがわかった. これは二元系 Ti-Nb 系の  $\beta$  下限組成 (35 Nb) よりもかなり低い. つまり, Al が  $\beta$  安定化元素として働いたが, Al 添加による別の効果, 例えば, 凍結空孔量<sup>(3)</sup>や  $M$  相形成のためのせん断応力の増加などが  $\beta$  安定化に作用したとみなすことができる.

**Table 6-1** は各合金における WQ 材の格子定数を示す. 斜方晶の度合いを表す軸比  $b/a$  において, 20NbA は 1.64, 23NbA は 1.61 であった. また第 2 章の 10MoA の WQ 材の  $b/a$  は 1.60 であり, 23NbA の WQ 材とよく似た値を示した.



**Fig. 6-3** Optical micrographs of the quenched (a) 20NbA, (b) 23NbA, (c) 25NbA and (d) 28NbA.



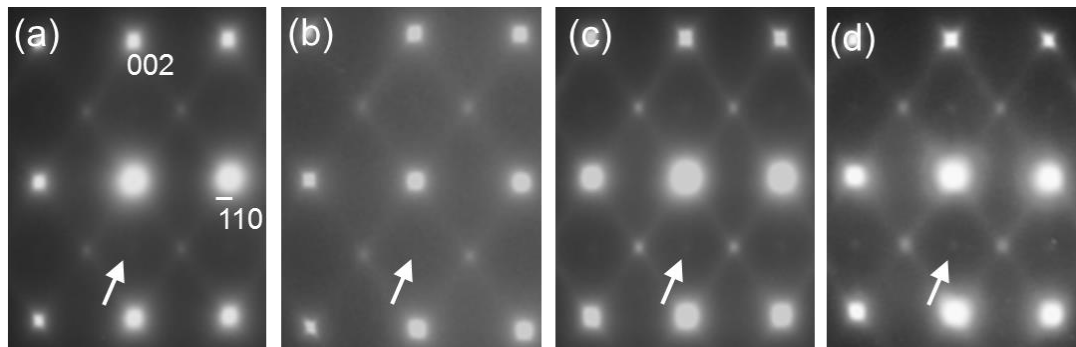
**Fig. 6-4** XRD profiles of the quenched (a) 20NbA, (b) 23NbA, (c) 25NbA, and (d) 28NbA.

**Table 6-1** Lattice parameters of 20~28NbA alloys quenched from 1050°C for 30min.

|       | $\alpha''$    |               |               |       | $\beta$       |
|-------|---------------|---------------|---------------|-------|---------------|
|       | $a/\text{nm}$ | $b/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ | $b/a$ | $a/\text{nm}$ |
| 20NbA | 0.302         | 0.495         | 0.469         | 1.64  | -             |
| 23NbA | 0.305         | 0.491         | 0.469         | 1.61  | 0.328         |
| 25NbA | -             | -             | -             | -     | 0.328         |
| 28NbA | -             | -             | -             | -     | 0.327         |

**Fig. 6-5** は各合金における WQ 材の SAD 図形を示す。観察方位はいずれも  $\langle 110 \rangle_\beta$  とした。1/2 に  $\alpha''$  の反射と  $\langle 112 \rangle_\beta^*$  方向にストリークが観察された。またいずれの合金も矢印で示す位置に B2 (CsCl 型) 構造と思われる規則反射  $\langle 100 \rangle^*$  が観察された。1/2  $\langle 112 \rangle_\beta$  の  $\alpha''$  反射は恐らくナノサイズの非常に微細な  $\alpha''$  が  $\beta$  中に均一に分布しているものと考えられる。また B2 のような規則反射において、DF 観察を行ったが、逆位相境界など B2 構造を示す組織は第 2 章の 35NbA と同様に観察されなかった。35NbA において、この規則反射は電解研磨によるアーティファクトであると考えている。特に電解研磨は低温で行われるため、水素の吸収により規則反射が出現する構造が誘起されたと考えている。例えば、水素は侵入型元素であり、bcc 構造の T-site に全て水素が存在する場合、 $\langle 100 \rangle^*$  規則反射は出現しないが、T-site の 1 カ所でも水素が抜けている場合、 $\langle 100 \rangle^*$  規

則反射は容易に出現する．しかし、 $\langle 100 \rangle$ \*規則反射が出現できる水素配置の組み合わせは多数あるため、現段階ではその構造を特定するまでには至っていない．またこの B2 のような反射は合金の Nb 量の減少に伴い、強度が弱くなっていることがわかった．この考え方で言えば、今回の合金の中で最も Nb 量が少ない 20NbA は T-site にほとんどの水素が配置され、B2 のような反射が現れにくくなったと考えられる．



**Fig. 6-5** SAD (selected area diffraction) patterns of the quenched Ti- $x$ Nb-7Al alloys. (a) 20NbA, (b) 23NbA, (c) 25NbA and (d) 28NbA, respectively. TEM foils were prepared by common electropolishing. Beams //  $[110]_{\beta}$ . Faint spots indicated by arrows show an order structure. The intensity tends to increase with increasing of Nb content.

### 6-3-3. Ti- $x$ Nb-7Al 合金の焼戻しに伴う硬さと組織変化

450 °C と 350 °C の等温時効処理による硬さ変化を **Fig. 6-6** に示す．硬さ測定は熱処理毎に生成される酸化被膜および表面起伏を十分除去して測定を行った．

450 °C-7 s の時効において 20NbA は約 50 Hv、23NbA は約 80 Hv の硬化が確認された．25NbA では 30 s までほとんど硬化しないが 1 min 後に約 110 Hv もの硬化が確認され、28NbA では 3 min 後に約 134 Hv もの硬化が見られた．急激な硬化後、20NbA では顕著な変化が見られず、23NbA では 30 min で最大硬さ（473 Hv）に到達した後、緩やかに軟化した．25NbA や 28NbA では 1 h 後も硬化が継続している．

350 °C-7s の時効では 20NbA は約 50 Hv、23NbA は約 40 Hv、25NbA は約 60 Hv の硬化が確認された．28NbA は 7 s ではほとんど硬化しないが、15 s 後に約 60 Hv もの硬化が確認された．急激な硬化後、各合金では硬化が継続した．特に 23NbA は 450 °C と 350 °C の焼戻し挙動が  $4\text{FeA}^{(3)}$  と 10MoA の現象に似ていることがわかった．これらの結果、急激な硬化が開始するまでの潜伏期間は、Nb 量が 25 % 以下になると潜伏期間をほとんど示さず、ごく短時間で急激に硬化することがわかった．また潜伏期間を示す 25NbA や 28NbA でも、450 °C より 350 °C の方が早く硬化することがわかった．



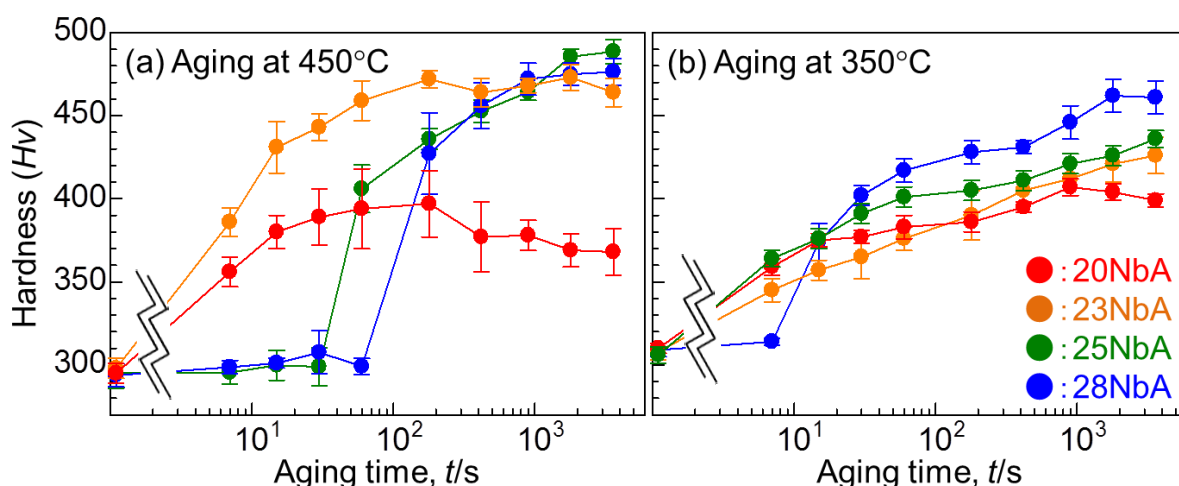


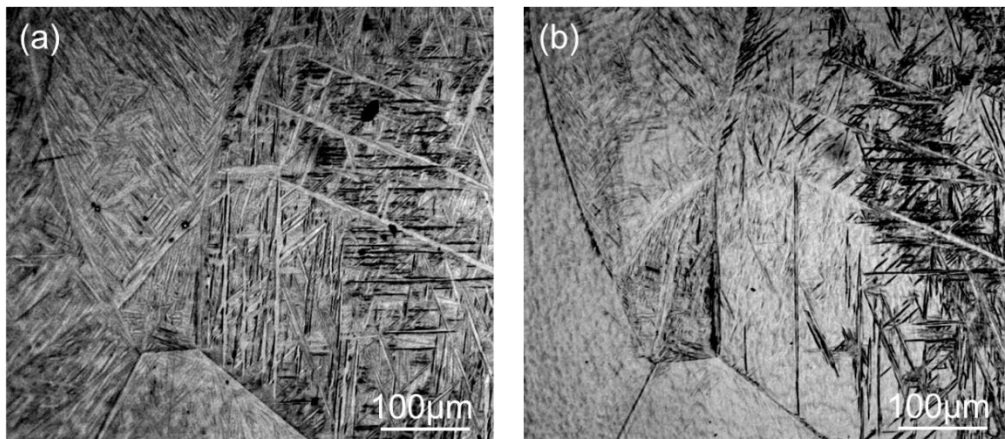
Fig. 6-6 Hardness change of 20~28NbA with isothermal aging at (a) 450°C and (b) 350°C.

Fig. 6-1 で形状回復を示した 23NbA について、200 °C・5 min 焼戻し前後の光顕組織を Fig. 6-7 に示す。なお(a)と(b)は同一箇所を観察したものである。焼入れで生じた針状組織は 200 °C 焼戻しにより一部分、減少した。これより 23NbA の  $A_s$  点が 200 °C 付近にあるものと考えられる。また針状組織が最も多かった 20NbA についても 200-300 °C の温度で焼戻しを行ったが、光顕の結果から針状組織の減少は確認できなかった。つまり 20NbA の  $A_s$  点は 300 °C 以上にあり、 $A_s$  点は Nb 量とともに低下していると考えられる。

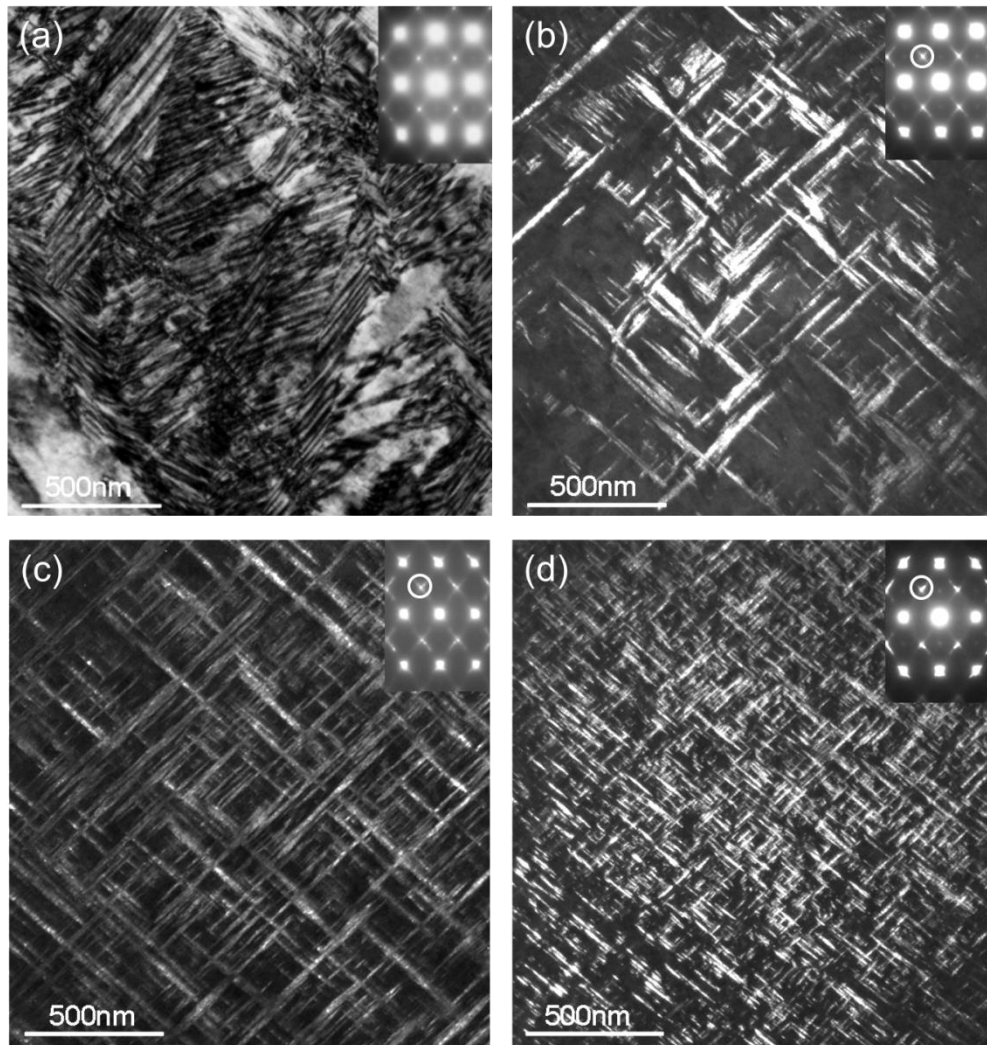
各合金の 450 °C 時効で急激な硬化後の TEM 組織を Fig. 6-8 に示す。20NbA は焼入れ  $M$  と顕著な違いが認められず、ミクロンサイズの針状組織内には縞状の欠陥が多かった。一方、23NbA や 25NbA, 28NbA では非常に微細な針状組織であったが、23NbA や 25NbA の光顕組織 (Fig. 6-3(b), (c)) で観察されたミクロンサイズの組織は観察されなかった。

20NbA と 23NbA, 25NbA, 28NbA の 450 °C 時効材の針状組織について STEM-EDS による Nb の組成マップを Fig. 6-9 に示す。針状組織の中で組成分配はほとんど認められなかった。また Ti, Al の組成分配も認められなかった。

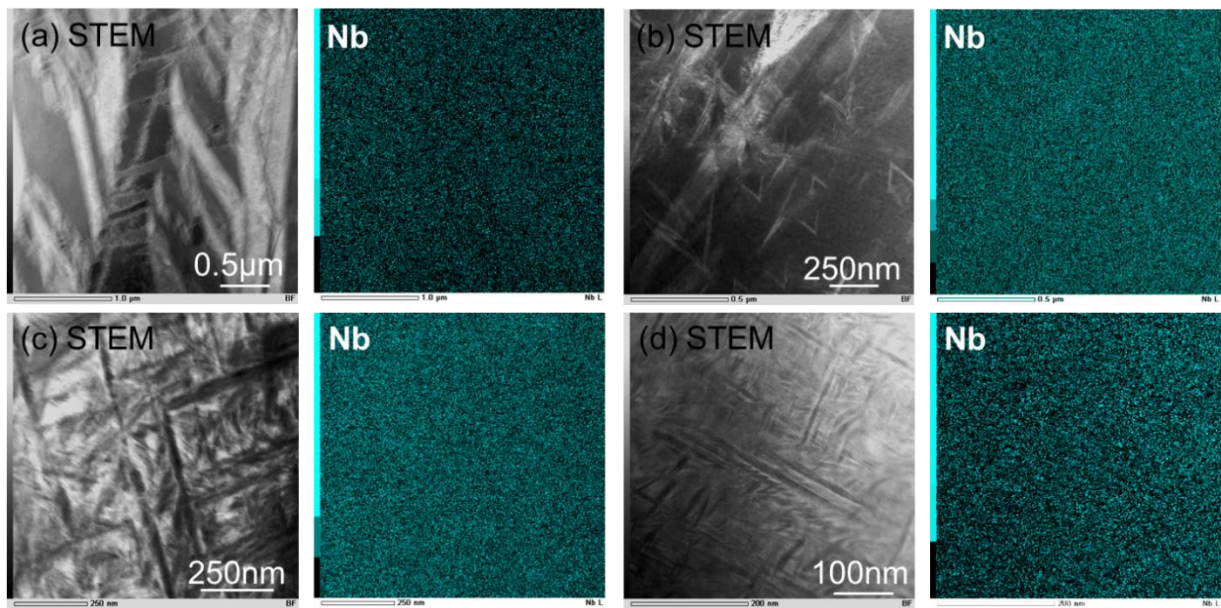
以上のことから、Ti- $x$ Nb-7Al 合金は Nb 量を制御することで、焼戻しに伴う硬化挙動や U 字曲げの形状変化を可変できることが分かった。この実験結果を基に第 7 章でまとめて、焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態メカニズムについて考察していく。



**Fig. 6-7** Optical micrographs of the 23NbA (a) as-quench and (b) tempered at 200°C for 5min. Change of microstructure in the same area of the identical specimen.



**Fig. 6-8** TEM micrographs of the specimens after abrupt hardening on the isothermal aging at 450°C. (a) 20NbA (7s), (b) 23NbA (7s), (c) 25NbA (1min), and (d) 28NbA (3min). (a) is BF image. (b), (c) and (d) are DF images. This DF image obtained from the marked spot in the SAD.



**Fig. 6-9** STEM images and EDS element map of the specimens after abrupt hardening on the isothermal aging at 450°C. (a)20NbA (7s), (b)23NbA (7s), (c)25NbA (1min), and (d)28NbA (3min).

## 6-4. 考察

### 6-4-1. TEM 試料作製条件による構造変化

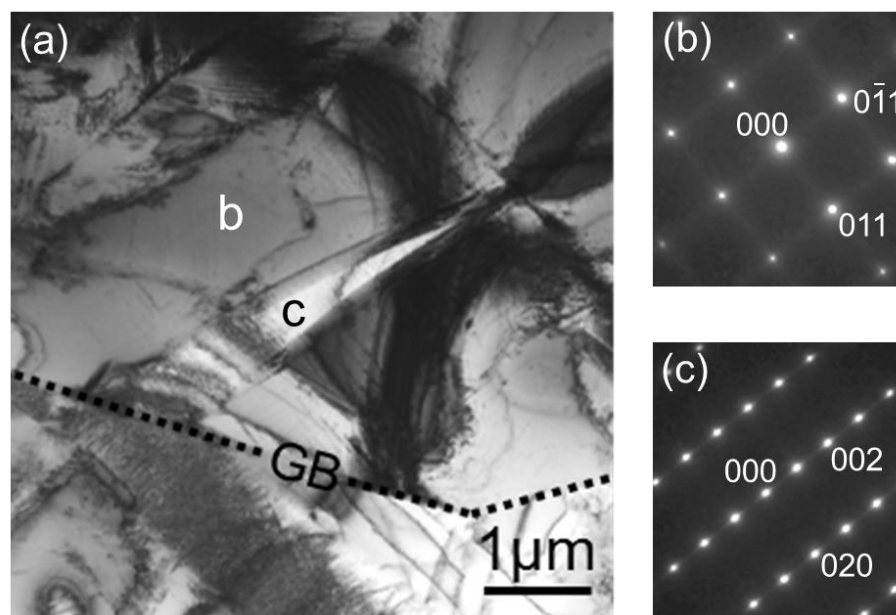
**Fig. 6-10** は 20NbA の WQ 材の粒界付近の TEM 組織と SAD を示す．光顕 (Fig. 6-3(a)) や XRD 測定結果 (Fig. 6-4) とは異なり，TEM 観察では針状組織がほとんど確認されず，粒界近傍にのみわずかに針状組織が観察された(c)．それ以外のところでは，全て  $\beta$  相 (b)であった． $\beta$  領域の特徴はミクロンサイズに分割された針状組織も観察されるが，その中には高密度の積層欠陥縞が認められた．

**Fig. 6-11** は Fig. 6-10 と同一の TEM 試料であるが，室温で 1 ヶ月間経過前後の TEM 観察結果を示す．(a)は電解研磨直後の組織，(b)はその 1 ヶ月後に観察した組織を示す．(a)において，粒界付近にのみ針状- $\alpha''$ が確認され，粒内は  $\beta$  単相を示した．この  $\beta$  粒内は全体に多くの積層欠陥(SF)コントラストが観察された．1 ヶ月後，この組織と同じ場所を観察すると光顕組織や XRD 測定結果と同じく，針状- $\alpha''$ が観察された．従って，電解研磨直後(a)の結果が異常であると考えられる．

**Fig. 6-12** は Fig. 6-11(a)の  $\beta$  粒内を拡大したもので生成物内部に SF フリンジが不連続に変化しているものが観察された．しかしながら，このような生成物はいずれもミクロンオーダーのサイズ

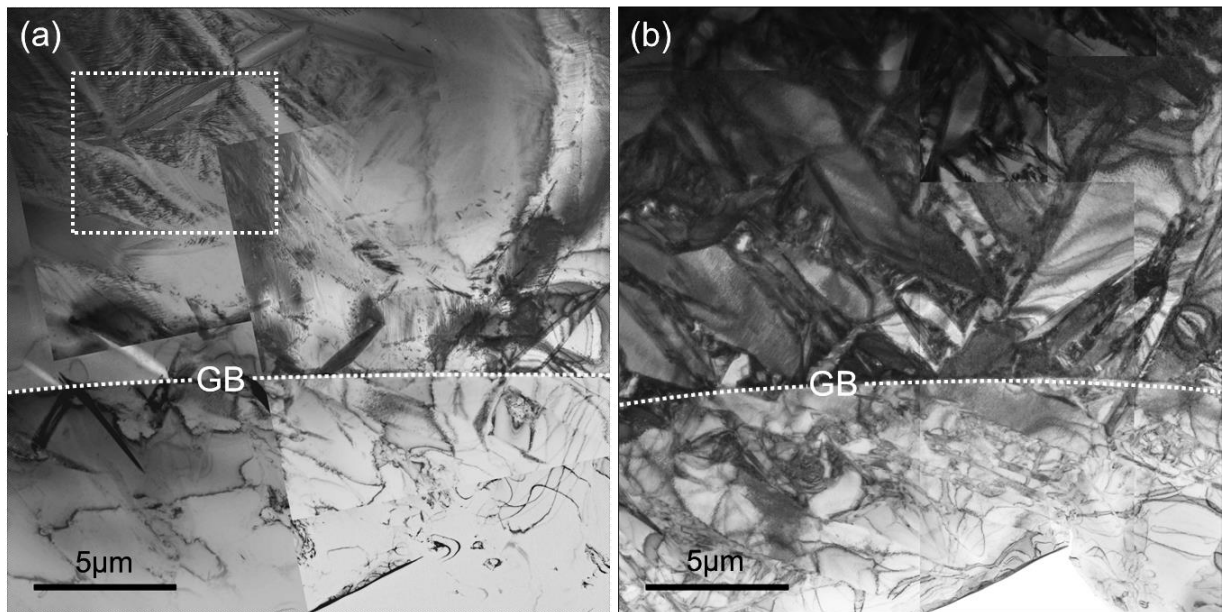
を有していることから、Fig. 6-3(a)の光顕で観察された針状組織であることは間違いないであろう。恐らく TEM 試料の薄膜化における何らかの原因により、 $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態したものと思われる。

**Fig. 6-13** は 23NbA の WQ 材の TEM 観察結果であり、(a)は比較的薄いところ、(b)は多少厚いところの組織を示す。観察方位はいずれも  $[110]_{\beta}$  から行っており、全体に多くの直線的な縞模様が観察された。(a)で見られる縞の間隔は 14 nm であったが、bcc 構造の積層欠陥面として解析を行ったが一定の面として、特定することはできなかった。また Fig. 6-3(b)で観察されたような針状組織は TEM 観察で確認されなかったが、(b)のような組織が観察された。この組織を様々な方位から観察した結果、 $\beta$  の基本反射とわずかに  $\alpha''$  の散漫な反射、B2 由来の規則反射が認められるものであった。このような生成物はいずれもミクロンオーダーのサイズを有していることから、Fig. 6-3(b)で観察された針状組織であったことは間違いないであろう。Fig. 6-3(b)で示した光顕と TEM 組織が異なる現象は第 2 章の 10MoA の WQ 材で確認されている。恐らく TEM 試料の薄膜化における何らかの原因によって  $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態したものと思われる。また 25NbA や 28NbA の WQ 材の TEM 組織は転位が観察されるだけの  $\beta$  単相であり、20NbA や 23NbA のような電解研磨の影響はほとんど受けていないと思われる。

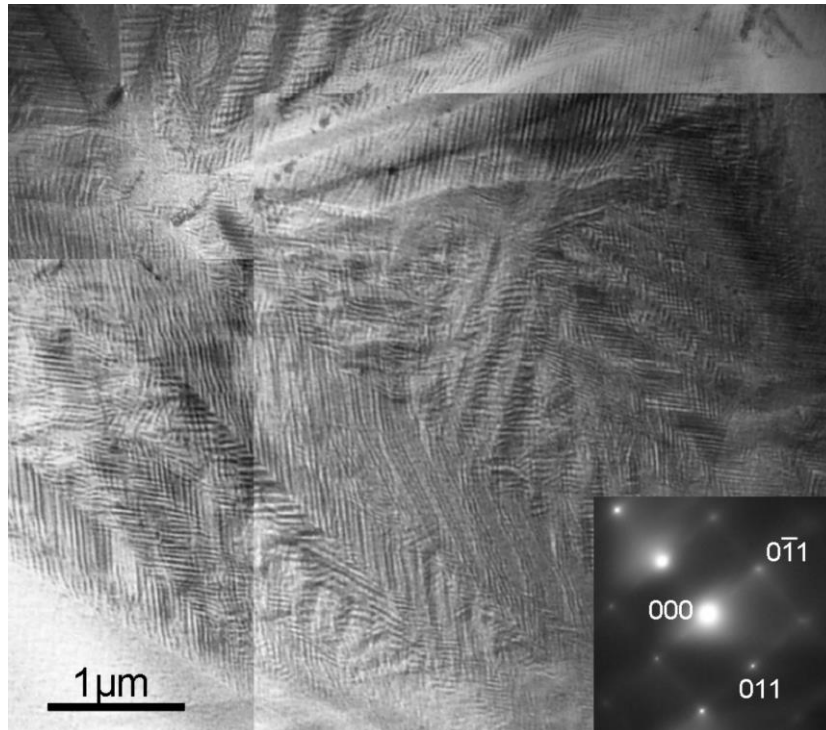


**Fig. 6-10** (a) TEM micrograph of the quenched 20NbA. (b) and (c) are SAD patterns obtained from the areas marked by b and c, respectively. Most area was  $\beta$ -phase as shown in (b). Although martensites were easily observed by the OM, hardly found on the TEM observation.  $\alpha''$ -martensites were only observed near the grain boundaries as shown in (c).

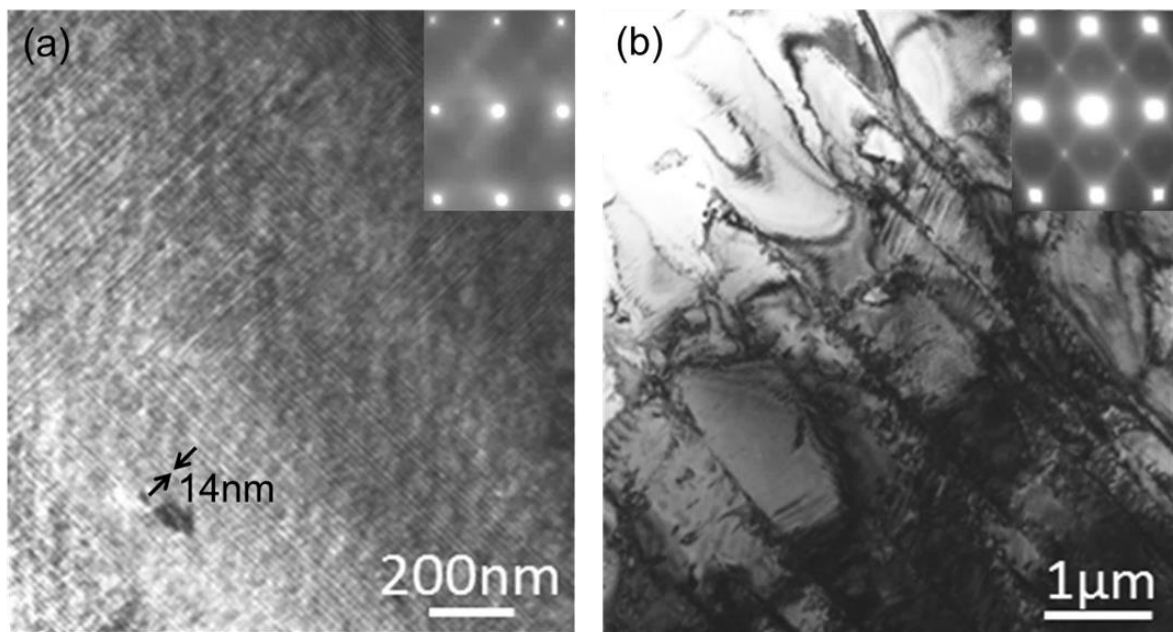




**Fig. 6-11** TEM micrographs of quenched 20NbA. (a) Observation just after foil preparation by an electropolishing. (b) The same TEM foil after one month at room temperature.



**Fig. 6-12** Enlargement of the rectangle area of Fig. 6-11(a)



**Fig. 6-13** TEM micrographs of the quenched 23NbA. The area of (a) was taken from a thin region, and (b) was of the thicker region.

## 6-5. 結言

本章は 7Al を固定した Ti-xNb-7Al 合金を作製し、焼入れ組織と時効硬化が開始するまでの潜伏期間に及ぼす Nb の影響について調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) WQ 材において、20NbA は  $\alpha'$  相のみ、23NbA と 25NbA は  $\beta + \alpha'$  相、28NbA は  $\beta$  相を示した。
- 2) 7Al を含んだ Ti-xNb 合金は二元系の  $\beta$  下限組成 (35Nb) より少ない 28Nb で  $\beta$  安定化した。
- 3) U 字曲げ材の加熱において、20NbA は形状変化を示さず、23NbA や 25NbA は SR と SA (2way)、28NbA は SA のみ (1way) を示した。
- 4) 23NbA の WQ 材は 200 °C 焼戻しで  $\alpha' \rightarrow \beta$  逆変態した。
- 5) 450 °C 時効で形成される  $\alpha'$  は WQ 材で形成された針状- $\alpha'$  より非常に微細になった。
- 6) Ti-xNb-7Al 合金の 450 °C 時効硬化挙動では 25 %Nb 以下になると急激な硬化までの潜伏期間が短くなった。硬化の原因である  $\alpha'$  の組織は、Nb 量が 28 %Nb 以下になると無拡散に近い状態での変態が生じた。

## 参考文献

- (1) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.332-337.
- (2) Y. Takemoto, M. Ochi, T. Senuma, J. Takada, I. Shimizu and K. Matsugi: J. Japan Inst. Metals, **76** (2012), pp.449-455.
- (3) Y. Takemoto, K. Fujii, S. Nakastuka and T. Senuma: J. Japan Inst. Metals, **77** (2013), pp.368-374.
- (4) Y. Mantani, M. Tajima, Mater. Sci. Eng., A **438-440** (2006) pp.315-319.

## 第 7 章 Ti-35Nb-7Al と Ti-25Nb-7Al 合金の時効硬化 に及ぼす溶体化温度の影響

### 7-1. 諸言

第 6 章において、Ti-xNb-7Al 合金の 450 °C 時効硬化挙動では 25 %Nb 以下になると急激な硬化までの潜伏期間が短くなる。硬化の原因である  $\alpha''$  の組織は、Nb 量が少なくなるに伴い、無拡散に近い状態での変態になる。

近年の報告では溶体化処理条件における凍結空孔が時効析出および時効硬化挙動に重大な影響を及ぼすと示唆されている。例えば、飛田ら<sup>(1)</sup>は Ti-20Mo を用いて、焼入れで凍結される空孔の存在が時効特性に影響を及ぼすと報告されている。また藤井ら<sup>(2)</sup>も Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金を用いて、 $\beta$  トランザス以上の高温域からの様々な溶体化処理条件で作製した場合、粒界で無析出物帯 (PFZ) が形成、 $\beta$  粒内では著しく均質で微細な析出物が促進などの特徴が報告されている。これらの組織は焼入れで凍結される空孔の影響と考えられている。

本章は溶体化温度の影響を調査するために、Ti-35Nb-7Al (35NbA) と Ti-25Nb-7Al (25NbA) を用いて、 $\beta$  トランザス以上で種々の溶体化焼入れ材を作製し、U 字曲げ材の形状変化挙動、および 450 °C 焼戻しにおける時効硬化と微細組織について調査した。

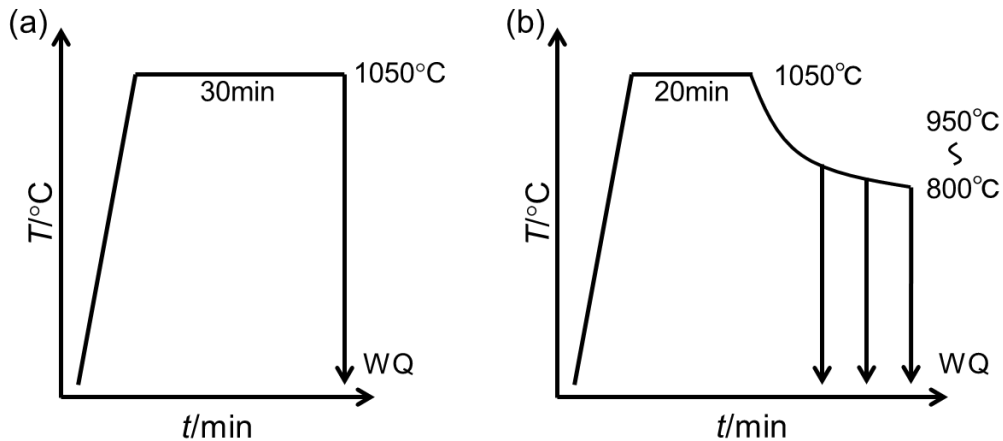
### 7-2. 実験方法

実験に用いた 35NbA 合金は第 2 章と同じ化学組成の合金を用いた。25NbA の化学組成は **Table 7-1** に示す。Thermo-Calc による  $\beta$ -transus ( $T_\beta$ ) は 35NbA 合金が 764 °C、25NbA 合金が 808 °C であった。溶体化処理条件は **Fig. 7-1** に示した 2 通りで行った。1 つ目は真空中で  $\beta$  域の 1050 °C-30 min 後、氷水中にて水冷した (1050 °C WQ)。2 つ目は 1050 °C-20 min 後、950~800 °C まで炉冷し、氷水中にて水冷した (T °C WQ)。この高温域の溶体化温度は侵入型元素や粒径の粗大化の影響を受けやすいため、1050 °C-30 min の焼入れ材とできるだけ近い条件に合わせた。等温時効処理は 450 °C で塩浴中にて 1 枚の試料 (10×10×2 mm<sup>3</sup>) で行った。硬さ試験や XRD 測定、TEM 観察は第 2 章と同じ方法を用いた。TEM 試料の作製には第 2 章の電解研磨法と FIB (Forced ion beam) 法を用いた。焼戻しに伴う形状変化の調査には、約 0.20 mm 厚の焼入れ材を室温にて 8 mmφ の丸棒に巻き付け U 字曲げしたものをホットプレート (昇温速度は約 0.4 °C/s) 上で 420 °C まで昇温し、10 °C 毎に写真撮影を行った。



**Table 7-1** Chemical composition of Ti-25Nb-7Al alloy.

| Alloys             | (mass%) |      |       |       |       |      |
|--------------------|---------|------|-------|-------|-------|------|
|                    | Al      | Fe   | Cr    | Nb    | O     | Ti   |
| <b>Ti-25Nb-7Al</b> | 6.86    | 0.02 | 0.003 | 25.32 | 0.054 | Bal. |



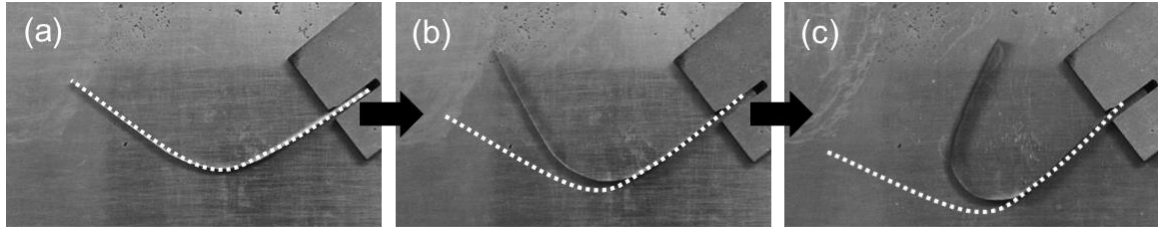
**Fig. 7-1** Patterns of solution treatment used in the experiment. (a) 1-step solution treatment (1050°C, 30min, water quenching). (b) 2-step solution treatment (1050°C, 20min, furnace cooling from 950°C to 800°C, water quenching).

### 7-3. 実験結果

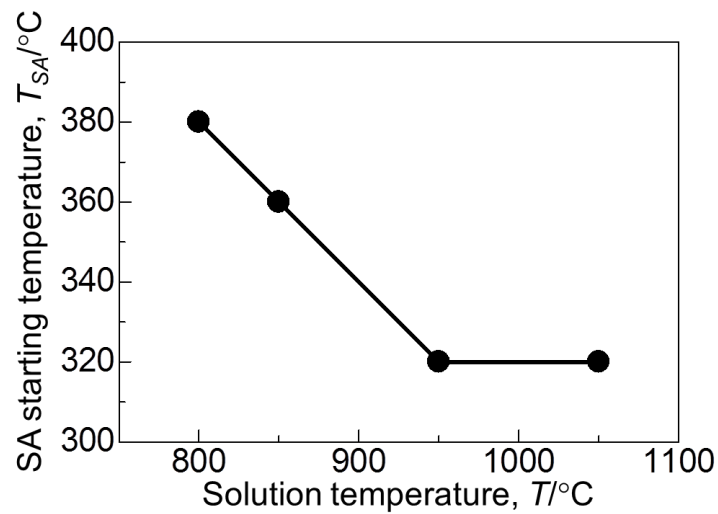
#### 7-3-1. U字曲げ材（Ti-35Nb-7Al）の加熱における形状変化

**Fig. 7-2** は 800 °CWQ 材の U 字曲げ材をホットプレートで昇温したときの形状変化を示す。380 °C付近から、わずかに SA が現れた。SA 開始温度 ( $T_{SA}$ ) は Fig. 2-3 (d)の 1050 °CWQ 材 (320 °C 付近) より遅く、SA の変形量は少なかったため、ホットプレート上で 420 °Cまで昇温した後、420 °Cで 1 h 保持を行った。1 h 保持後の 800 °CWQ 材の SA は 1050 °CWQ 材が 420 °Cに到達したときの変化量と同じくらい進展した。

**Fig. 7-3** は溶体化温度を変化させた U 字曲げ材を用いてホットプレートで 420 °Cまで加熱したときの  $T_{SA}$  を示す。850 °C以下の試料は  $T_{SA}$  が増加したことから、溶体化温度が低いほど、 $\beta \rightarrow \alpha$  変態が遅れると思われる。



**Fig. 7-2** Shape evolution of U-shaped specimens with heating to 420°C. Solution treatment condition of this specimen were performed in 2-step of furnace cooling to 800°C (800°CWQ). (a) Room temperature, (b) heating until 420°C, (c) 420°C holding for 1h. The dashed lines express the initial shapes of specimens at room temperature.



**Fig. 7-3** Influence of the solution temperature on the SA starting temperature. Solution treatment temperatures were performed in 1-step (1050°CWQ) and 2-step of furnace cooling from 950°C to 800°C.

### 7-3-2. Ti-35Nb-7Al 合金の等温時効処理に及ぼす溶体化温度の影響

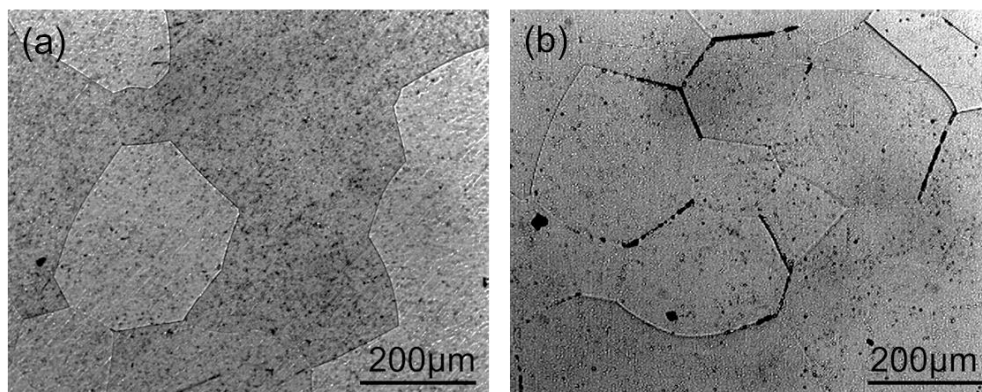
**Fig. 7-4** は(a)1050 °CWQ 材と(b)800 °CWQ 材の光顕組織を示す. 各 WQ 材では  $\beta$  粒のみが観察された. またこの  $\beta$  粒径は両 WQ 材でほぼ同じ大きさを示した.

**Fig. 7-5** は 800 °CWQ 材の SAD 図形を示す. Fig. 2-9 で示した 35NbA の SAD は B2 のような電解研磨におけるアーテファクトが確認されており, 正常な組織を確認するために FIB で TEM 試料を作製し, TEM 観察を行った. 観察方位は  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  とした. 800 °CWQ 材では  $\beta$  相の基本反射のみが観察され, 1050 °CWQ 材 (Fig. 2-9) と比較してもほとんど変化が認められなかった.

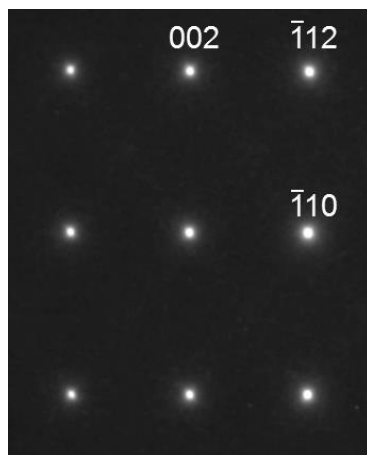
**Fig. 7-6** は 1050 °CWQ 材と 800 °CWQ 材を 450 °C で焼戻したときの硬さ変化を示す. 800 °CWQ 材の硬さは 233 Hv であり, 1050 °CWQ 材の硬さ (263 Hv) より減少した. この WQ 材の硬さの減少において,  $\beta$  粒径や焼入れ  $\omega$  相にほとんど変化が見られなかったのでこの硬さの原因は分からなかった. 800 °CWQ 材を 450 °C 焼戻しすると 30 min までほとんど硬化しないが, 2 h で最大硬さ (391 Hv) を示した後, 硬さの変化が見られなかった. その結果, 溶体化温度が低い試料は硬化が開始するまでの潜伏期間が伸びることがわかった.

**Fig. 7-7** は 800 °CWQ 材で急激な硬化を示した 450 °C-1 h 時効材の TEM 組織を示す. この DF 像は SAD の  $\circ$  で囲った  $\alpha'$  反射から観察した. 1050 °CWQ 材 (Fig. 4-4) の時効材と同様に微細な針状- $\alpha'$  が確認された. また針状組織の他に  $\beta$  粒も多く観察された.

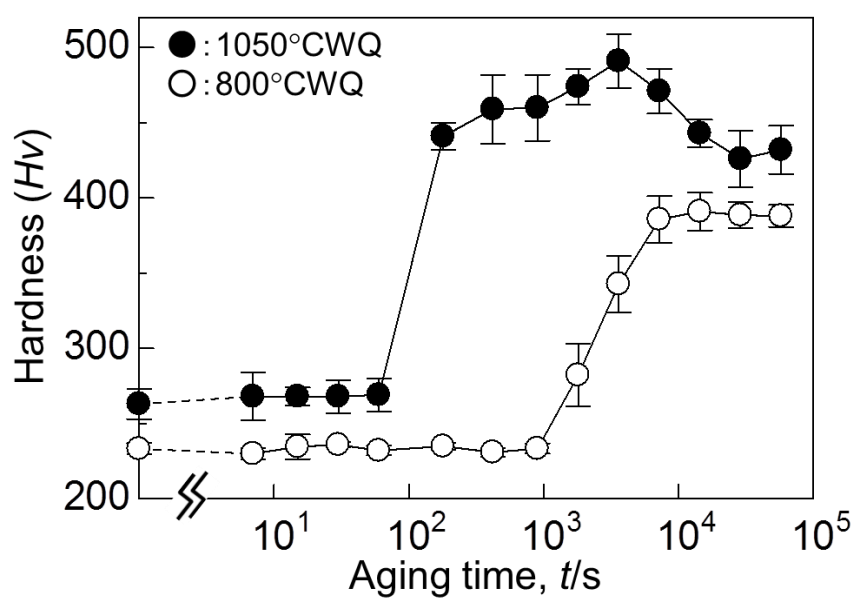
**Fig. 7-8** はこの針状- $\alpha'$  について, STEM-EDS 分析を行った結果を示す. Ti と Al についてはほとんど組成分配は確認できなかったが, Nb は  $\alpha'$  粒子内で明らかに希薄になっており, 原子拡散が生じていることがわかった.



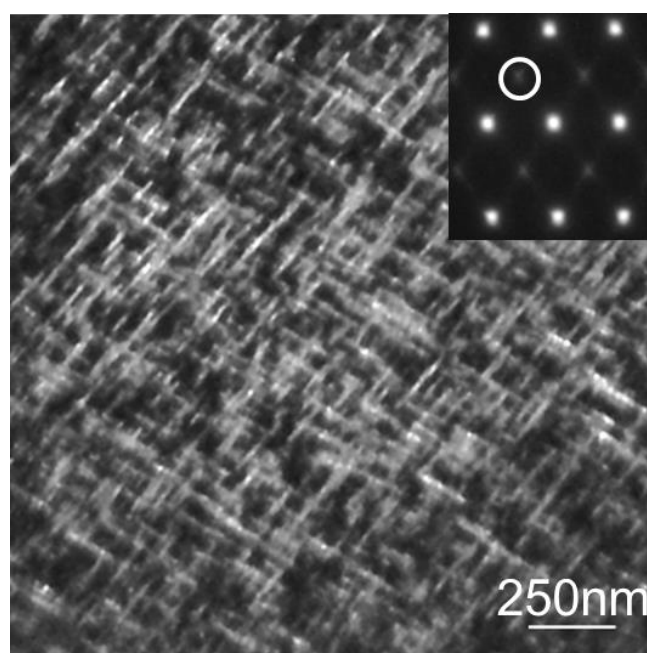
**Fig. 7-4** Optical micrographs of the solution treated specimens. Solution treatments were performed in (a) 1050 °CWQ and (b) 800 °CWQ.



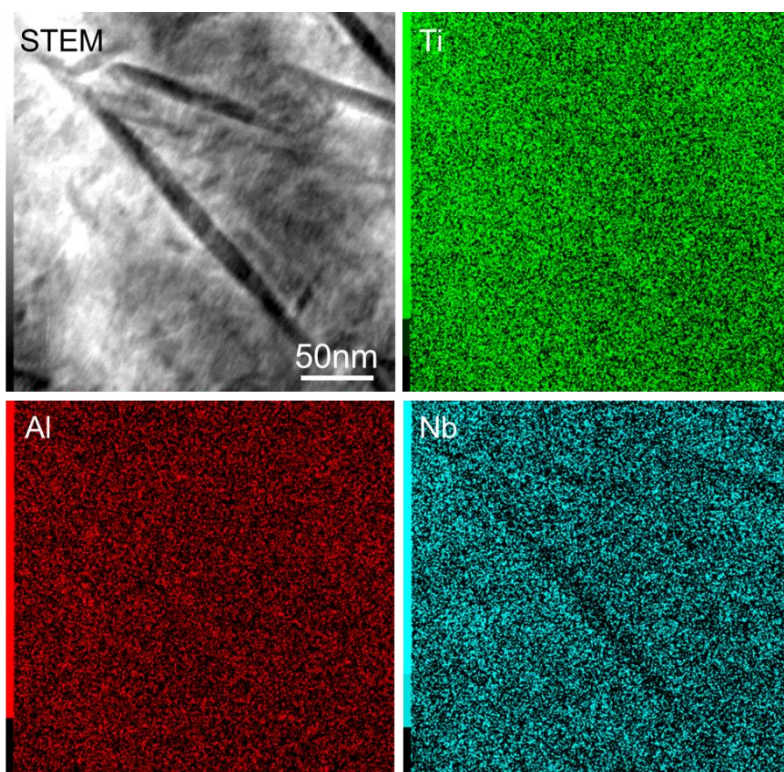
**Fig. 7-5** SAD patterns of the TEM foil prepared by FIB sampling from the solution treated specimen. Solution treatment was performed in 800°CWQ. Beam // [110].



**Fig. 7-6** Age hardening behaviors of the 1050°CWQ and 800°CWQ. Aging temperature is 450°C.



**Fig. 7-7** TEM micrograph of the solution treated specimen aged at 450°C for 1h. Solution treatment was performed in 800°CWQ. DF image obtained from the marked spot in the SAD. Beam // [110].

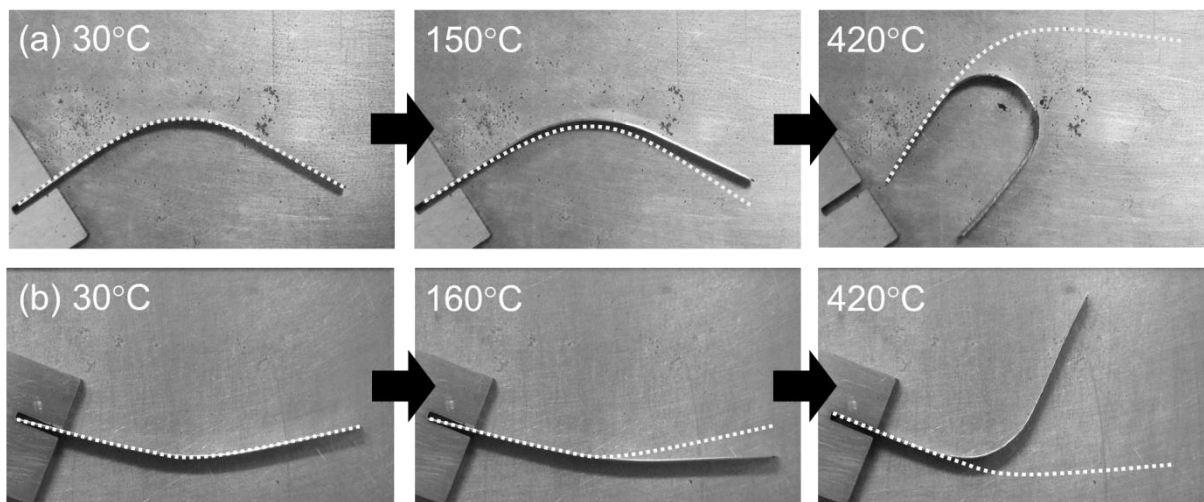


**Fig. 7-8** STEM image and EDS element maps of 800°CWQ after aged at 450°C for 1h.

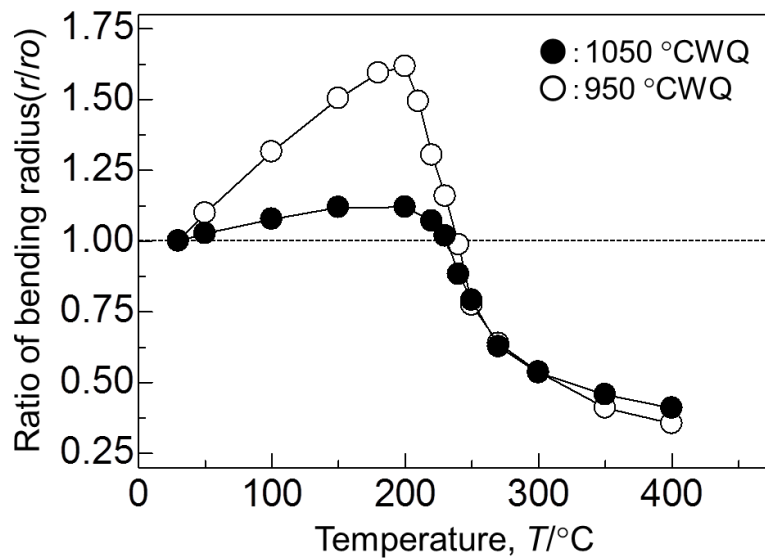
### 7-3-3. U字曲げ材（Ti-25Nb-7Al）の加熱における形状変化

**Fig. 7-9** は(a) 1050 °CWQ 材と(b) 950 °CWQ 材の U 字曲げ材をホットプレートで昇温したときの形状変化を示す. 1050 °CWQ 材では 40 °C から SR が始まり 150 °C 付近まで回復した. その後, 200 °C 付近から 420 °C まで SA が発現した. 950 °CWQ 材では 40 °C から SR が始まり 160 °C 付近まで回復した. その後, 190 °C 付近から 420 °C まで SA が発現した.

**Fig. 7-10** は Fig. 7-9 で示した試料の形状変化の挙動を曲げ半径比（加熱中の曲率半径） / （曲げ直後の半径）で表したものを示す. 曲げ半径比の増加は SR, 減少は SA の開始を意味する. SR や SA 挙動において, 1050 °CWQ 材は 950 °CWQ 材より変化量が少なかった. 恐らく 950 °CWQ 材では U 字に曲げたときに生成される加工誘起  $M$  の量が 1050 °CWQ 材より多く存在したため, SR や SA の変化量が多かったと思われる.



**Fig. 7-9** Shape change with heating of plastic bent specimen of (a) 1050°CWQ, (b) 950°CWQ. The dashed lines express the shape of the specimen before reheating.



**Fig. 7-10** Change in the ratio of radius of curvature of U-shaped specimen with heating.

#### 7-3-4. Ti-25Nb-7Al 合金の等温時効処理に及ぼす溶体化温度の影響

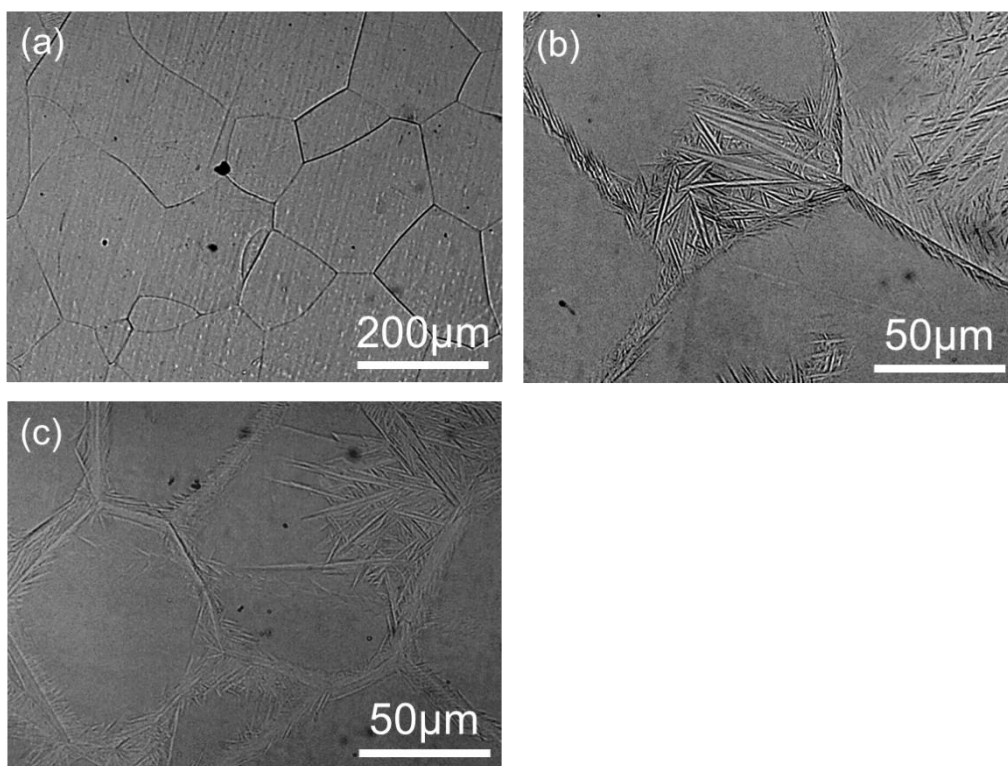
**Fig. 7-11** は各 WQ 材の光顕組織を示す。1050 °CWQ 材 (a, b) では主に  $\beta$  粒が観察され、粒界付近にわずかに針状組織が観察された。950 °CWQ 材 (c) は  $\beta$  粒と針状組織が確認され、1050 °CWQ 材より多くの針状組織が観察された。どちらの WQ 材も、 $\beta$  粒の大きさがほぼ同じ粒径を示した。

**Fig. 7-12** は 1050 °CWQ 材と 950 °CWQ 材を 450 °C で焼戻したときの硬さの変化を示す。1050 °CWQ 材の硬さは 242 Hv, 950 °CWQ 材の硬さは 239 Hv であった。各 WQ 材の硬さにはほとんど違いが見られなかった。1050 °CWQ 材では 1 min までほとんど硬化しないが、3 min 後には +106 Hv もの著しい硬化が見られ、16 h 後、まだ硬化が続いていた。950 °CWQ 材では、7 s までほとんど硬化しないが、15 s 後には +46 Hv 硬化が見られ、その後、4 h で最大硬さ (439 Hv) に到達した後、緩やかに軟化した。硬化が開始するまでの潜伏期間は 950 °CWQ 材の方が短いことがわかった。

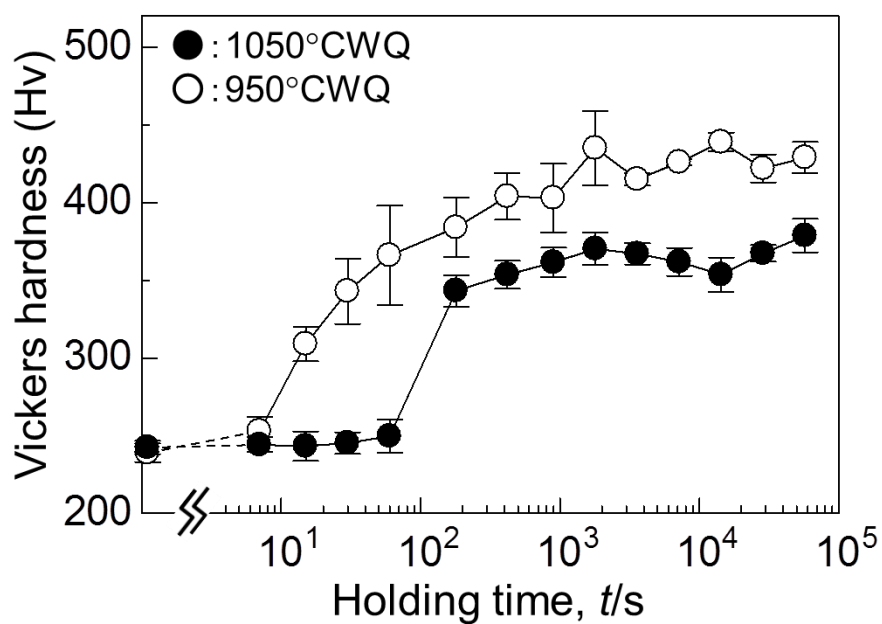
**Fig. 7-13** は 450 °C 時効で硬化が見られた各 WQ 材の TEM 組織を示す。この DF 像は SAD の  $\alpha''$  反射から観察した。どちらの組織も微細な針状- $\alpha''$  が確認された。

この針状- $\alpha''$  について、STEM-EDS 分析を行った結果を **Fig. 7-14, 7-15** に示す。どの元素マップにおいても針状組織内に組成分配が見られなかった。



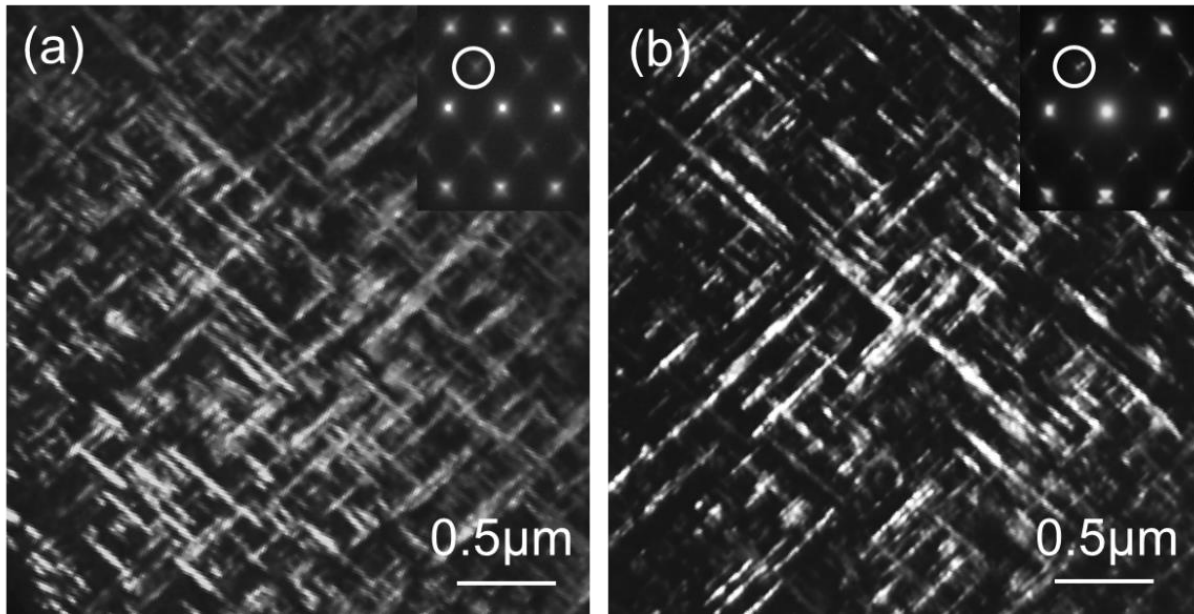


**Fig. 7-11** Optical micrographs of the solution treated specimens. Solution treatment were performed in (a, b) 1050°CWQ and (c) 950°CWQ. (a)  $\beta$ -grain was observed in this specimen mainly. (b) An acicular structure was partially observed in the specimen.

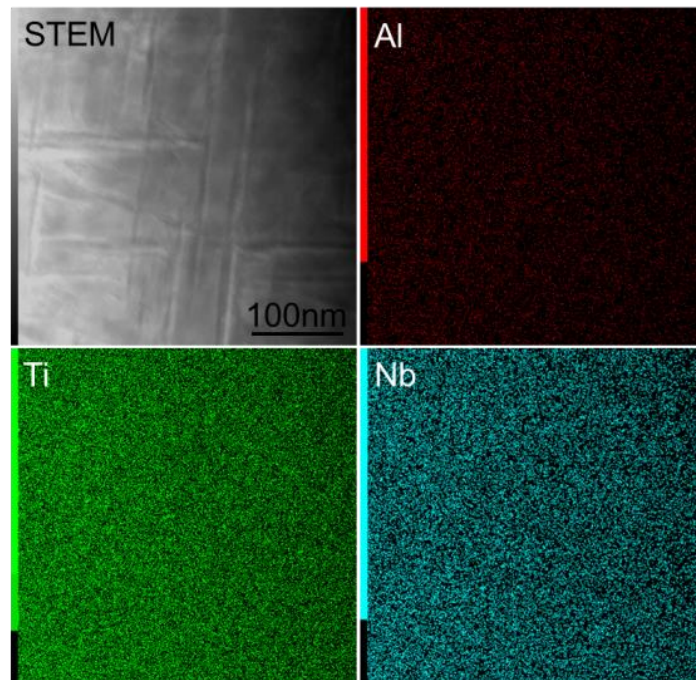


**Fig. 7-12** Age hardening behaviors of the 1050°CWQ and 950°CWQ. Aging temperature is 450°C.

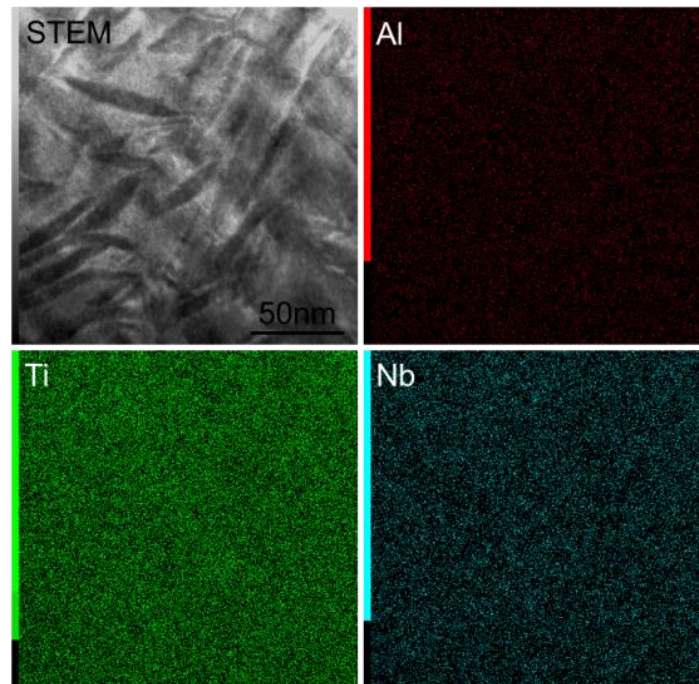




**Fig. 7-13** TEM micrograph of the solution treated specimen aged at 450°C for (a) 3min, (b) 15s. Solution treatments were performed in (a) 1050°CWQ and (b) 800°CWQ. DF images obtained from the marked spot in the SAD. Beam // [110].



**Fig. 7-14** STEM image and EDS element maps of 1050°CWQ after aged at 450°C for 3min.



**Fig. 7-15** STEM image and EDS element maps of 950°CWQ after aged at 450°C for 15s.

#### 7-4. 考察

通常，二元系 Ti-Nb 合金の焼入れマルテンサイト ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ) の  $M_s$  は，Nb 量の増加に伴って減少する．しかし，第 6 章で示した  $x\text{NbA}$  の焼戻しで形成される  $\alpha''$  の SA 開始温度は Nb 量の増加に伴って逆のセンスで増加するのは興味深い．焼入れ  $\alpha''$  と焼戻しで形成される  $\alpha''$  はどちらも同じ構造であることから  $M_s$  と SA 開始温度 (Fig. 6-2) は 1 つの曲線につながっていると考えられる．そうすると  $M_s$  と  $M_f$  は Fig. 7-16 に示すように 400 °C 付近で張り出したこぶ状の曲線となるであろう．ここで高温の右下がりの  $M_s$  を上部  $M_s$ ，低温の右上がりの  $M_s$  を下部  $M_s$  と呼ぶことにする．例えば，20NbA の焼入れ組織が full- $\alpha''$  であるのは，冷却中に  $M_s$  と  $M_f$  を通過するためであり，20NbA より Nb が多い合金では  $M_f$  を横切らないため  $\beta$  相が残留する．また冷却中に下部  $M_s$  から抜け出したとしても，温度が低く極短時間であるため，上部  $M_s$  で形成された焼入れ  $\alpha''$  は  $\beta$  に逆変態できない．しかし 23NbA の WQ 材を下部  $M_s$  以下の 200 °C 付近に加熱すると，焼入れ  $\alpha''$  は不安定となり Fig. 6-7 で示したように  $\beta$  に逆変態する．また焼入れ組織が  $\alpha'' + \beta$  を示す合金を室温で加工すると加工誘起  $\alpha''$  が形成され，200 °C 付近の焼戻しによって SR が発現するが，これも同様に説明できる．

焼入れ  $\alpha''$  が形成される臨界組成は 25NbA で，それより Nb が多いと  $\beta$  単相となるが，合金の不純物（特に酸素）によって組織は大きな影響を受ける．つまり  $M_s$  を支配する因子として合金組

成の持つ化学自由エネルギーが第 1 に重要であるが、マルテンサイト変態は無拡散でせん断変形によって行われるため、変態に必要なせん断応力を高める因子は必然的に  $M_s$  を低下させる。したがって、酸素や Al は  $\alpha$  安定化元素であるにも関わらず  $M_s$  を低下させるのは、これら元素の固溶強化によるためである。しかし、元素だけでなく空孔もまたせん断応力を増加させると考えられる。我々はこの種の合金の特異現象は、空孔に  $\beta$  安定化能があるとして考えてきたが、空孔によるせん断応力の増加が、見かけ上  $M_s$  を引き下げていると捉えることもできる。そこで境界組成である 25NbA を用いて、焼戻し硬化挙動に及ぼす溶体化処理温度の（凍結空孔量）の影響を調査した。Fig. 7-12 で示した 1050 °C WQ 材では、90 s 後に硬化したのに対し、950 °C WQ 材では 15 s 後に硬化した。つまり凍結空孔は  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態を抑制しており、これが見かけ上  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態が  $\beta$  相を安定させていると考えられる。

一方、高 Nb 合金では多少異なった変態メカニズムが作動していると考えられる。つまり Fig. 7-16 で示した  $M_s$  線図に従えば、例えば、35NbA 合金を 450 °C まで焼戻ししても  $M_s$  曲線内側には入らないため特異現象は現れないことになる。しかし、450 °C でしばらく保持すると、空孔メカニズムによる原子拡散が行われ組成分配が生じることも予想される。これにより 25NbA より低 Nb 濃度となった局所領域では  $M_s$  曲線の内側に入り  $\beta \rightarrow \alpha'$  変態が生じることになる。従って、高組成の Nb 合金の焼戻しで硬化開始までの潜伏期間が現れるのは、組成分配のための時間と考えることができる。この仮説に基づけば 35NbA の潜伏期間は凍結空孔量が影響すると予想される。そこで 35NbA についても溶体化温度を変えた試料を作製し、450 °C の焼戻し時効における潜伏期間を調査した。Fig. 7-6 で示した凍結空孔量の少ない 800 °C WQ 材の方が明らかに潜伏期間は長く、25NbA の時効硬化曲線とは空孔の効果が逆転した。従って、高組成の 35NbA 合金の変態挙動は前述したようにいったん原子拡散による組成分配が生じた後、25NbA より低組成となった局所領域で  $\alpha'$  変態が起こると思われる。

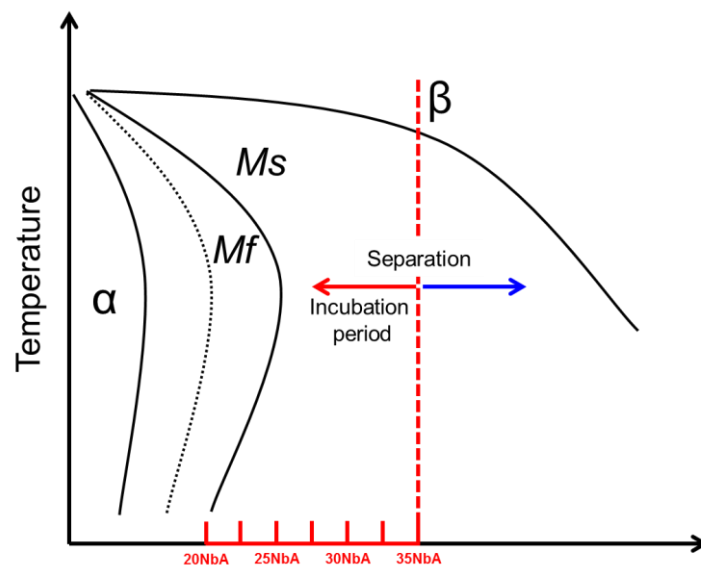


Fig. 7-16 Schematic  $M_s$  and  $M_f$  curves with Nb content in Ti-xNb-7Al system.

## 7-5. 結言

本章は溶体化温度の影響を調査するため、Ti-35Nb-7Al と Ti-25Nb-7Al を用いて、 $\beta$  トランザス以上で種々の溶体化焼入れ材を作製し、U 字曲げ材の形状変化挙動、および 450 °C 焼戻しにおける時効硬化と微細組織について調査した結果、以下のことが明らかとなった。

### Ti-35Nb-7Al 合金

- 1) U 字曲げ材の加熱において、800 °CWQ 材は 1050 °CWQ 材より SA 開始温度が高く、SA の変形量は少なかった。
- 2) 450 °C 時効硬化挙動において、800 °CWQ 材より 1050 °CWQ 材の方が速く硬化を開始した。
- 3) 溶体化温度が低いと凍結空孔量が少ないため、原子拡散に遅れが生じ、針状- $\alpha''$  の形成に必要な組成分配に時間がかかる。その結果、硬化までの潜伏期間が長くなったと考えられる。

### Ti-25Nb-7Al 合金

- 4) U 字曲げ材の加熱において、950 °CWQ 材と 1050 °CWQ 材では SR と SA のどちらも発現した。SR において 950 °CWQ 材は 1050 °CWQ 材より変化量が大きかった。
- 5) 450°C 時効硬化挙動において、950 °CWQ 材より 1050 °CWQ 材の方が遅く硬化を開始した。
- 6) 溶体化温度が低いと凍結空孔が少ないため、 $\beta \rightarrow \alpha''$  変態に生じる過程の必要なせん断応力を低下させる。その結果、短い潜伏期間で無拡散に近い状態の微細な  $\alpha''$  が形成されたと思われる。
- 7) 特異現象が発現する合金の  $M_s$  (マルテンサイト開始温度) は弓なりに張り出した曲線を呈することを提唱した。

## 参考文献

- (1) M. Hida, E. Sukedai: J. Japan Inst. Metals, **10** (1987), pp.979-980.
- (2) H. Fujii, H. G. Suzuki: Mat. Trans., JIM, **34** (1993), pp.382-388.

## 第 8 章 総括

最近開発された Ti-4Fe-7Al 合金 (4FeA) は純 Ti よりも軽く、高強度であるにも関わらず、加工性に優れる体心立方構造であり、Fe や Al のような添加元素により、従来の  $\beta$  (bcc) 型 Ti 合金と比較して大幅なトータルコスト削減が可能となる。さらにこの合金にはこれまでの金属学で知られていない現象が発現する。例えば、焼入れ材 (WQ) を 450 °C で焼戻すと、瞬時に 200 Hv 以上も硬化し試料表面は凸凹になる。また WQ 材に変形を与えて焼戻すと、ひずみを付与した方向に形状変化が進展する。この現象を用いれば、薄肉管の製造プロセスへの応用や、製品の部分的硬化処理など様々な展開が期待される。以上のような観点から、本研究はこの特異な形状変化の発現機構の解明を行った。以下に各章で得られた結果をまとめる。

第 1 章は、序論で研究背景、目的および本論文の構成と概要について述べた。

第 2 章は、他の Ti 合金系でも特異現象が発現する可能性があるため、新規な Ti 合金の開発について述べた。合金設計の指針として、 $\beta$  下限組成の 2 元系合金に 7Al を添加した合金を作製し、特異現象の発現有無について調査したところ、作製した全ての合金で 4FeA と同様な特異現象が発現した。このことから 4FeA に固有なものでなく、普遍的な現象であることが明らかとなった。

第 3 章は、Ti-10Mo-7Al (10MoA) 合金で U 字曲げ材の加熱に伴う自発的変形機構と、焼戻しにおける時効硬化挙動および微細組織について調査した内容を述べた。U 字曲げ材を加熱すると、200 °C 付近まで形状回復 (SR) した後、さらに昇温するとひずみを付与した方向に形状が進展 (SA) した。200 °C までの SR は加工誘起  $\alpha'' \rightarrow \beta$  逆変態によるもので、繰り返し実験を行っても SR は発現するが、繰り返し回数の増加とともに形状回復率は低下した。一方、420 °C までの SA は  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態によるものであり、U 字形試料の内側 (圧縮部) と外側 (引張部) で形成される  $\alpha''$  バリエント (兄弟晶) の種類が異なるため、 $\beta \rightarrow \alpha''$  変態ひずみによって SA 現象を発現することがわかった。また  $\alpha''$  には熱膨張率の異方性があるため、 $\alpha''$  バリエントの偏りが生じた SA 後の試料はバイメタルのように熱可逆的形状変化を示すようになった。

10MoA の各種温度での等温時効硬化特性から TTT 線図を作製したところ、 $\beta \rightarrow \alpha''$  変態は 450 °C 付近にノーズを示す C 曲線を示すことから熱活性型の変態であることを明らかにした。焼戻しで形成される  $\alpha''$  はナノサイズの針状を有していたが、STEM-EDS 分析では拡散型変態を示す組成分配は認められなかった。

第 4 章は、Ti-35Nb-7Al (35NbA) 合金の焼戻しにおける時効硬化挙動および微細組織について調査した内容を述べた。変態挙動は TTT 線図上で 450 °C 付近にノーズを有する C 曲線を示し、熱活性型の変態であった。450 °C の焼戻しでは  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態、550 °C では  $\alpha$  変態が認められた。特



に 450 °C 時効において瞬時に硬化した 4FeA や 10MoA とは異なり、35NbA は硬化開始までに一定の潜伏期間を示した後、急激な硬化を示した。STEM-EDS 分析の結果、硬化の原因である針状  $\alpha''$  では Nb 濃度が低下しており拡散型変態であることを明らかにした。

第 5 章は、溶体化温度から直接焼戻し温度の塩浴に焼入れ保持した 4FeA の変態挙動および組織形態について述べた。塩浴焼入れ 30 s 保持材の硬さは塩浴温度の上昇とともに増加し、400~500 °C で最大硬さを示した。しかし 550 °C では拡散を伴った  $\beta \rightarrow \alpha$  変態により軟化した。焼戻しで形成される  $\alpha''$  は残留ひずみに応じたバリエーションが選択形成されるため試料表面が凸凹になるが、塩浴焼入れ保持では複数の多重  $\alpha''$  バリエーションが形成されるため、変態ひずみが解消され表面起伏は生じないことがわかった。

第 6 章は、Ti-xNb-7Al (xNbA) を作製し、U 字曲げ材の形状変化や時効硬化における潜伏期間に及ぼす Nb 量の影響について述べた。WQ 処理により 20NbA は  $\alpha''$  単相、23NbA は  $\beta + \alpha''$  相、28NbA 以上では  $\beta$  単相を示した。U 字曲げ材の加熱において、20NbA は形状変化を示さず、23NbA と 25NbA は SR と SA を示し、28NbA 以上では SA のみを示した。また焼戻しで SA が現れる温度は Nb 量の増加とともに高温側に移動した。450 °C の時効硬化において、Nb 量が 23NbA 以下では瞬時に硬化したが、25NbA 以上では潜伏期間が現れ、拡散を伴った  $\alpha''$  変態することを示唆した。

第 7 章は、35NbA と 25NbA の焼戻しに伴う  $\alpha''$  変態挙動に及ぼす凍結空孔量の影響について述べた。空孔量は溶体化温度を変えることで調整した。35NbA の 450 °C 時効において、空孔量が少ない方が潜伏期間は長く、U 字曲げ材においても、SA が発現する温度は上昇した。高組成 35NbA では原子拡散を伴った  $\alpha''$  変態であることから、凍結空孔量が少ないと拡散による組成分配に時間がかかる。一方、25NbA では逆に空孔量が少ない方が潜伏期間は短く速く硬化した。これは空孔が  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態に必要なせん断応力を増加させ、 $\alpha''$  変態を抑制する効果によると考えられた。以上のことから、特異現象が発現する合金の  $M_s$  (マルテンサイト開始温度) は状態図上で弓なりに湾曲した曲線を有するモデルを提唱した。

第 8 章は、本研究によって得られた成果を各章ごとに総括した。

以上のように本研究では  $\beta$  下限組成に 7Al を添加した合金で、焼戻しに伴う特異な形状変化の発現機構を明らかにした。また、焼戻しに伴う  $\beta \rightarrow \alpha''$  変態において、凍結空孔が重要な役割を担っており、高組成合金では原子拡散を活性化し、組成分配を早め  $\alpha''$  変態を促進させるが、低組成合金ではせん断応力の増加により  $\alpha''$  変態を抑制することを明らかにした。

## 謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり，終始丁寧なご指導を賜りました，岡山大学工学部准教授 竹元嘉利博士に心より感謝の意を表します．

また，本論文の執筆にあたり，有益なご教示とご高覧を賜りました，岡山大学工学部教授 岡安光博博士，多田直哉博士，岸本昭博士に深く感謝の意を表します．

本実験の遂行にあたり，懇切丁寧なご指導，激励をくださいました岡山大学工学部准教授 竹元嘉利博士に心より感謝の意を表します．また，本研究の遂行にあたりご助言と合金のインゴットを提供していただきました新日鐵住金(株) 國枝知徳博士および東邦チタニウム(株) 藤井秀樹博士に深く感謝いたします．

最後に，本研究の遂行にあたり御援助いただいた構造材料学研究室の皆様に厚くお礼を申し上げます．

## 本論文に関連した研究論文・解説

- (1) 井尻政孝, 竹元嘉利: Ti-10Mo-7Al 合金の熱処理に伴う相変態挙動: 日本金属学会誌, Vol.79, No.9, (2015), pp. 468-473.
- (2) M. Ijiri, Y. Takemoto : Change in structure and mechanical properties of Ti-10Mo-7Al by heat treatments : 24th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM XXIV), (2015), pp.318-324.
- (3) 井尻政孝, 富田悠希, 石川高史, 竹元嘉利 : Ti-35Nb-7Al 合金の焼戻しに伴う相変態挙動 : 日本金属学会誌, Vol.80, No.9, (2016), pp. 547-552.
- (4) M. Ijiri, Y. Tomita, T. Ishikawa, Y. Taguchi, Y. Takemoto : Effect of Nb in Ti-xNb-7Al alloys on microstructure and tempering behavior : The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, (2016), pp.648-650.
- (5) Y. Takemoto, M. Ijiri, T. Tanaka : Shape change behavior and microstructure with tempering of Ti-10Mo-7Al alloy : The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, (2016), pp.651-653.
- (6) 井尻政孝, 奥村輝, 石川高史, 門脇賢司, 竹元嘉利 : Ti-4Fe-7Al 合金の溶体化塩浴焼入れによる微細組織 : 日本金属学会誌, Vol.80, No.11, (2016), pp. 691-696.



## 表彰

- (1) 「Ti-4Fe-7Al 合金の時効挙動と微細組織に及ぼす熱処理の影響」, 軽金属学会中国四国支部第 8 回講演大会, 優秀講演賞受賞, (2016)
- (2) 「Ti-xNb-7Al 合金の時効硬化と微細組織におよぼす Nb 添加量の影響」, 軽金属学会中国四国支部第 8 回講演大会, 研究・開発奨励賞受賞, (2016).